



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**MARJO RANTALA**

**ORGAANISET TINAYHDISTEET SEDIMENTEISSÄ JA KALOISSA**

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jaakko Puhakka  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan  
tiedekuntaneuvoston kokouksessa  
7. huhtikuuta 2010

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

**RANTALA, MARJO:** Orgaaniset tinayhdisteet sedimenteissä ja kaloissa

Diplomityö, 84 sivua, 11 liitesivua

Kesäkuu 2010

Pääaine: Ympäristöbiotekniikka

Tarkastaja: professori Jaakko Puhakka

Avainsanat: organotinayhdisteet, tributyyliä, trifenyylitina, sedimentti, hauki, ahven

Orgaaniset tinayhdisteet ovat teollisesti valmistettuja kemikaaleja, joita alettiin käyttää 1960-luvulla laivanpohjamaaleina estämään haitallisten eliöiden kasvua. Orgaanisia tinayhdisteitä on hyödynnetty eliöiden kasvun rajoittamisessa myös maataloudessa ja teollisuudessa. Lisäksi niitä on käytetty teollisuudessa muun muassa muovien, lasin, liimojen ja lakkojen valmistuksessa. 1980-luvun puolivälissä huomattiin niiden haitalliset vaikutukset muillekin kuin kohdeorganismeille. Tämän jälkeen niiden käyttöä on rajoitettu ja haitallisia vaikutuksia tutkittu. Orgaanisia tinayhdisteitä on päässyt leviämään vesiympäristöön, jossa ne sitoutuvat sedimentteihin ja voivat kerääntyä eliöihin, kuten kaloihin. Tätä kautta ne pääsevät vaikuttamaan myös ihmisiin.

Elintarviketurvallisuusvirasto Eviran toimesta on vuonna 2008 tehty ”Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa” -tutkimus. Eviran tutkimuksessa havaittiin kohonneita orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia Tampereen Pyhäjärveltä pyydyistä kaloista. Tutkimuksen tulosten perusteella heräsi tarve tutkia tarkemmin orgaanisten tinayhdisteiden esiintymistä Tampereen alueen vesistöissä sekä kaloissa että sedimenteissä. Tässä työssä otettiin sedimenttinäytteitä Näsijärveltä, Näsiselältä, Lielahdesta ja Naistenlahdesta sekä Pyhäjärveltä Pyynikinsaaresta, Naistenmatkasta, Laitolahdesta ja Viinikanlahdesta. Lisäksi pyydyttiin viisi haukea ja viisi ahventa Näsijärveltä ja 19 ahventa ja 10 haukea Pyhäjärveltä. Sedimenttinäytteistä ja kaloista valmistetuista kokoomanäytteistä analysoitiin orgaanisia tinayhdisteitä, tärkeimpänä butyyli- ja fenyylitinoja. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien selvittämisen lisäksi tässä diplomityössä pohdittiin orgaanisten tinayhdisteiden lähteitä sekä selvitettiin, mihin toimenpiteisiin analyysitulosten perusteella tulee ryhtyä.

Kaikista sedimenttinäytteistä löydettiin orgaanisia tinayhdisteitä niiden pitoisuuksien vaihdellessa alle 1 µg/kg:ssa 1200 µg/kg:ssa, yleisimmin ja suurimmissa pitoisuuksissa butyyliä. Kaikissa näytteissä oli jotakin analysoiduista orgaanisista tinayhdisteistä pitoisuudessa, jonka perusteella näyte oli mahdollisesti pilaantunut. Pyynikinsaaren ja Naistenmatkan sedimenttinäytteissä havaittiin tributyyliä pitoisuudessa, joka merkitsee näytteen pilaantumista sen suhteen. Näissä kohteissa tulee välttää yhdisteiden levittämistä sedimentistä ja lisäksi suositellaan lisänäytteiden ottoa ja sedimentin puhdistamista ainakin siinä tapauksessa, jos alueelle aiotaan rakentaa. Muissa näytteenottopisteissä tulee välttää orgaanisten tinayhdisteiden leviämistä ihmisen toiminnan vaikutuksesta ja suorittaa lisätutkimuksia, mikäli alueella halutaan rakentaa. Myös hauki- ja ahvenkokoomanäytteissä havaittiin orgaanisia tinayhdisteitä, mutta niiden alle 0,5 µg/kg ja 3,5 µg/kg välillä olleet pitoisuudet olivat niin matalia, etteivät ne aiheuta toimenpiteitä. Tutkittujen materiaalien perusteella ei voida sanoa, mistä orgaaniset tinayhdisteet ovat päätyneet sedimentteihin ja kaloihin. Orgaanisten tinayhdisteiden lähteiden selvittämiseksi tarvitaan lisätutkimuksia.

# ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Technology

**RANTALA, MARJO:** Organic tin compounds in sediments and fishes

Master of Science Thesis, 84 pages, 11 appendix pages

June 2010

Major: Environmental Biotechnology

Examiner: Professor Jaakko Puhakka

Keywords: organic tin compounds, tributyltin, trifenylytin, sediment, pike, perch

Organic tin compounds are industrially made chemicals, which have been in use since 1960s as antifouling paints. Organic tin compounds have been utilized to prevent the growth of harmful organisms also in agriculture and industry. Further, they have been used in industry for example in manufacturing of plastics, glass, glue and varnish. In the middle of 1980s it was discovered that organic tin compounds adversely affect also nontarget organisms. After this the use of organic tin compounds has been restricted and their harmful effects have been studied. Organic tin compounds have spread to water environment, where they adsorb into sediments and may accumulate in different organisms, such as fish. This way they can end up in humans too.

In 2008 a study entitled "Levels of organic tin compounds in Baltic sea and Finnish fresh water fish" was made by Finnish Food Safety Authority Evira. In this study elevated concentrations of organic tin compounds were found in fishes from Lake Pyhäjärvi in Tampere. These results arose a need to study closely the occurrence of organic tin compounds in the sediments and fishes in the water system of Tampere. In this study sediment samples were taken from Näsijärvi Näsiselkä, Lielähti and Naistenlahti and from Pyhäjärvi Pyynikinsaari, Naistenmatka, Laitolahti and Viinikanlahti. In addition, five perches and five pikes were caught from Näsijärvi and 19 perches and 10 pikes from Pyhäjärvi. Organic tin compounds, most importantly butyl- and phenyltins, were analysed from the sediment samples and the composite samples prepared from the fishes. Besides finding out the concentration of organic tin compounds their sources were discussed and recommendations for further actions were given.

Organic tin compounds were detected in all of the sediment samples, concentrations varying from less than 1 µg/kg up to 1200 µg/kg. Butyltins were most widely observed and at highest concentrations. Every sediment sample contained some of the analysed organotin compounds at such high concentration that they were possibly contaminated. The sediment samples from Pyynikinsaari and Naistenmatka were contaminated with tributyltin. It is recommended that spreading of these contaminants should be avoided and more samples should be taken from these sites and the sediments should be remediated at least if these areas will be used for construction. At other sampling sites spreading of contaminants by actions of humans should be avoided and if planned for construction further investigations should be carried out. Organic tin compounds were detected also in perch and pike composite samples, but their concentrations ranging from less than 0,5 µg/kg to 3,5 µg/kg, were so low that no actions are needed. Based on the materials studied the sources of organic tin compounds in sediments and fishes could not be verified. Further investigations are required to find out the sources.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen kaupungille yhteistyössä Pirkanmaan ympäristökeskuksen kanssa. Haluan kiittää Harri Willbergiä, työni ohjaajaa Tampereen kaupungilla, auttamisesta alkuun työni kirjoittamisessa ja hyvistä neuvoista matkan varrella. Lisäksi haluan kiittää avusta Tuire Merivirtaa ja Marja-Leena Siitaria Tampereen kaupungilta. Matti Anttilaa Tampereen kaupungilta kiitän Näsijärven näytekalojen hankkimisesta.

Suuri kiitos kuuluu Kirsti Poikoselle Pirkanmaan ympäristökeskuksesta, joka löysi aina aikaa kysymyksilleni ja antoi asiantuntevia mielipiteitä sekä Anneli Vainoselle, joka antoi minulle hyviä vinkkejä lähdemateriaaleista. Kiitän myös Jaakko Puhakkaa Tampereen teknilliseltä yliopistolta työni ohjaamisesta. Lisäksi esitän kiitokseni Outi Lepistölle PIRTEVAsta, Ahto Penttiselle Nokian kaupungilta ja Pentti Keskitalolle Ylöjärven kaupungilta.

Lopuksi haluan kiittää puolisoani, joka jaksoi motivoida minua läpi koko pitkän prosessin.

## SISÄLLYS

Tiivistelmä .....	1
Abstract .....	2
Alkusanat .....	3
Termit ja lyhenteet ja niiden määritelmät .....	6
1. Johdanto .....	8
2. Orgaaniset tinayhdisteet .....	10
2.1. Ominaisuudet .....	10
2.2. Käyttökohteet ja käytön rajoitukset .....	12
2.3. Hajoaminen ja muuntuminen .....	14
3. Orgaanisten tinayhdisteiden kulkeutuminen ympäristössä .....	19
3.1. Sedimentit .....	20
3.2. Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytyminen sedimenteissä.....	22
3.2.1. Orgaanisten tinayhdisteiden ja veden ominaisuuksien vaikutus orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymiseen.....	22
3.2.2. Sedimentin laadun vaikutus orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymiseen.....	23
3.2.3. Orgaanisten tinayhdisteiden vapautuminen sedimentistä .....	25
3.3. Sedimenttien käsittelymahdollisuudet ja laatukriteerit .....	27
3.3.1. Tutkimuksia orgaanisilla tinayhdisteillä pilaantuneiden sedimenttien remediaatiosta .....	29
3.3.2. Suomen oloihin soveltuvat käsittelymenetelmät.....	31
3.3.3. Ruoppausta ja läjittämistä koskevat lait ja laatukriteerit.....	32
4. Orgaaniset tinayhdisteet ravintoketjussa.....	34
4.1. Akkumuloituminen eliöihin .....	34
4.2. Akkumulaatioon vaikuttavat tekijät .....	36
4.3. Orgaanisten tinayhdisteiden esiintyminen ravintoketjussa Suomessa .....	38
4.4. Vaikutukset ympäristöön ja ihmiseen .....	40
4.4.1. Orgaanisten tinayhdisteiden myrkyllisyyteen vaikuttavat tekijät ...	40
4.4.2. Vaikutukset selkärangattomissa .....	41
4.4.3. Vaikutukset kaloissa.....	42
4.4.4. Vaikutukset ihmisessä.....	44
4.4.5. Suositukset orgaanisten tinayhdisteiden saannille ravinnosta.....	47
5. Tutkimuksessa käytetyt menetelmät ja materiaalit .....	48
5.1. Sedimenttinäytteet.....	48
5.1.1. Näytteenotto .....	48
5.1.2. Analyysit .....	50
5.2. Kalanäytteet.....	50
5.2.1. Näytteenotto .....	51
5.2.2. Analyysit .....	52
6. Tulokset.....	54

6.1. Sedimenttinäytteet.....	54
6.1.1. Näsijärven sedimentit.....	55
6.1.2. Pyhäjärven sedimentit.....	56
6.2. TBT:n ja TPT:n hajoamisen tarkastelu .....	57
6.3. Kalanäytteet.....	58
6.3.1. Näsijärven kalat.....	59
6.3.2. Pyhäjärven kalat .....	59
6.4. TBT:n ja TPT:n biomagnifikaation tarkastelu .....	60
7. Tulosten tarkastelu .....	61
7.1. Sedimenttinäytteet.....	61
7.1.1. Näsijärvi, Näsiselkä.....	63
7.1.2. Näsijärvi, Lielähti.....	64
7.1.3. Näsijärvi, Naistenlahti.....	65
7.1.4. Pyhäjärvi, Pyynikinsaari .....	66
7.1.5. Pyhäjärvi, Naistenmatka .....	67
7.1.6. Pyhäjärvi, Laitolahti .....	69
7.1.7. Pyhäjärvi, Viinikanlahti .....	70
7.2. Kalanäytteet.....	71
7.2.1. Näsijärvi, Tervalähti.....	72
7.2.2. Pyhäjärvi, Pere .....	72
7.2.3. Pyhäjärvi, Rajasalmi .....	73
8. Päätelmät .....	74
8.1. Sedimentit .....	74
8.2. Kalat .....	76
Lähteet.....	77
Liite 1 .....	85
Liite 2 .....	86
Liite 3 .....	87
Liite 4 .....	88
Liite 5 .....	89
Liite 6 .....	90
Liite 7 .....	91
Liite 8 .....	92
Liite 9 .....	93
Liite 10 .....	94
Liite 11 .....	95

# TERMIT JA LYHENTEET JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

AOM	Adsorboitunut orgaaninen aines (Adsorbed Organic Matter).
BDI	Hajoamisindeksi butyyliinille (Butylin Degradation Index).
BCF	Luku, joka kuvaa aineen taipumusta kerääntyä organismiin (Bioconcentration Factor).
BMF	Aineen biomagnifikaatiota ravintoketjussa kuvaava luku (Biomagnification Factor).
BSAF	Luku, joka kuvaa hydrofobisten orgaanisten yhdisteiden jakaantumista eliöiden rasvakudosten ja sedimentin orgaanisen hiilen välille (Biota Sediment Accumulation Factor).
BT <sub>deg</sub>	Hajoamisprosentti-indeksi butyyliinille.
D <sub>oc</sub>	Orgaanisen hiilen suhteen aineelle laskettava vesi/sedimentti - jakaantumiskerroin.
IMO	Kansainvälinen merenkulkujärjestö (International Maritime Organization).
K <sub>oc</sub>	Orgaaninen hiili/vesi -jakaantumiskerroin (pitoisuus orgaanisessa hiilessä/pitoisuus vedessä), kuvaa aineen taipumusta kertyä orgaaniseen hiileen.
K <sub>ow</sub>	n-oktanoliv/vesi -jakaantumiskerroin (pitoisuus oktanolissa/pitoisuus vedessä), kuvaa aineen taipumusta kertyä eliöihin.
K <sub>p</sub>	Jakaantumiskerroin, joka kuvaa yhdisteen jakaantumista nesteeseen ja sedimentin välille (m <sup>3</sup> /kg).
LC <sub>50</sub>	Aineen pitoisuus, jossa puolet koeorganismeista kuolee (Leathal Concentration 50 %).
NOAEL	Aineen pitoisuus, jonka ei ole havaittu aiheuttavan haitallisia vaikutuksia (No Observed Adverse Effect Level).
NOM	Orgaaninen aines (Natural Organic Matter).
PDI	Hajoamisindeksi fenyyliinille (Phenyltin Degradation Index).
pK <sub>a</sub>	Happovakio eli se pH:n arvo, jossa puolet haposta on neutraloitunut.
POM	Partikkelimainen orgaaninen aines (Particulate Organic Matter).
TARL	Arvo, joka kuvaa kala- ja äyriäisruoissa olevaa aineen siedettävää pitoisuutta (Tolerable Average Residue Level).
TBT	Tributyyliini, orgaaninen tinayhdiste, jossa tina-atomiin on liittynyt kolme butyyliiniryhmää.
TPT	Trifenyyliini, orgaaninen tinayhdiste, jossa tina-atomiin on liittynyt kolme fenyyliiniryhmää.
Adsorptio	Fysikaalinen tai kemiallinen prosessi, jossa ainetta kiinnittyy toisen aineen pinnalle.

Anaerobinen	Hapeton.
Aerobinen	Hapellinen.
Bakterisidi	Bakteereja tappava myrkky.
Biohuuhtelu	Elävien organismien sedimentille aiheuttama häiriö, jonka vaikutus ulottuu noin 50 cm syvyyteen, ja joka aiheutuu pumppaavien organismien toiminnasta (bioirrigation).
Biokonsentraatio	Aineen siirtyminen vedestä tai sedimentistä eliöön sen ruumiin pinnan kautta.
Biomagnifikaatio	Aineen siirtyminen eliöön ravintoketjun kautta.
Biosidi	Eliöitä tappava myrkky.
Bioturbaatio	Elävien organismien sedimentille aiheuttama häiriö, joka vaikuttaa sedimentin ylimmissä kerroksissa ja aiheutuu sedimenttiin hautautuvista eliöistä (bioturbation).
Dealkylaatio	Alkyyyliryhmien poistuminen yhdisteestä.
Dearylaatio	Aryyliryhmien poistuminen yhdisteestä.
Desorptio	Fysikaalinen tai kemiallinen prosessi, jossa toisen aineen pinnalle kiinnittynyt aine irtoaa pinnalta.
Disproportionaatio	Reaktio, jossa molekyyli jakautuu kahdeksi tai useammaksi osaksi, jotka ovat toistensa kanssa erilaisia.
Fotolyysi	Hajoaminen valon vaikutuksesta.
Fungisidi	Sieniä tappava myrkky.
Hydrofiilisyys	Vesihakuisuus, aine liukenee veteen hyvin.
Hydrofobisuus	Vesipakaisuus, aine ei liukene hyvin veteen.
Hydrolyysi	Yhdisteen ja veden välinen reaktio, jossa vesimolekyylin osat (-H ja -OH) liittyvät hajotetun yhdisteen osiin.
Imposex-ilmiö	Ilmiö, jonka vaikutuksesta naaraille kehittyy koiraan seksuaalisia piirteitä, mikä voi johtaa lisääntymisen heikentymiseen.
Insektisidi	Hyönteisiä tappava myrkky.
In situ	Toimenpiteet suoritetaan kohteessa siirtämättä käsiteltävää ainesta.
In vitro	Tutkimustekniikka, jossa koe suoritetaan elävän organismin tai solun ulkopuolella esimerkiksi koeputkessa tai lasimaljalla.
Lipofiilisyys	Rasvahakuisuus, aine liukenee helposti rasvoin.
Mitisidi	Punkkeja tappava myrkky.
Metylaatio	Metyyliiryhmän liittyminen yhdisteeseen.
On-site	Toimenpiteet suoritetaan kohteessa tai sen välittömässä läheisyydessä.
Off-site	Toimenpiteet suoritetaan kohteen ulkopuolella.
Ruoppaaminen	Maa-aineksen poistaminen vesistön pohjasta.
Sedimentaatio	Orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen painuminen vesistön pohjalle, jonka seurauksena syntyy sedimenttikerros.



# 1. JOHDANTO

Ensimmäinen sovellutus orgaanisille tinayhdisteille oli niiden käyttö stabilioijina muoviteollisuudessa vuonna 1936. 1960-luvulla orgaanisia tinayhdisteitä alettiin käyttää laivanpohjamaaleissa ympäri maapalloa ja niiden käyttö yleistyi 1970-luvulla. Niiden todettiin olevan ylivoimaisen tehokkaita estämään kasvuston kiinnittymistä alusten pohjiin. Antifouling-maalien lisäksi orgaanisia tinayhdisteitä on hyödynnetty laajalti myös maataloudessa erilaisissa hyönteis- ja tuholaismyrkyissä sekä teollisuudessa muun muassa puunsuoja-aineina sekä jäähdytysvesien limantorjunnassa ja tuotteiden, kuten PVC:n stabilioijina. Laivanpohjamaaleissa käytettyjen orgaanisten tinayhdisteiden lisäksi myös muualla hyödynnettyjä orgaanisia tinayhdisteitä on päätyntä vesistöihin, esimerkiksi veden mukana valuntana pelloilta tai vesistöjen rannalla sijainneen teollisuuden jätevesissä.

1980-luvun puolivälissä havaittiin kuitenkin orgaanisilla tinayhdisteillä olevan haitallisia vaikutuksia muihinkin organismeihin kuin niiden kohdeorganismeihin. Tästä alkaen orgaanisten tinayhdisteiden haittavaikutuksia ja niiden käytön seurauksia on tutkittu lukuisissa tutkimuksissa useissa eri maissa. Tutkimuksia jatketaan vielä tänäkin päivänä, sillä kaikkia orgaanisten tinayhdisteiden vaikutuksia ja vaikutusmekanismeja ei vielääkään tunneta. Tiedon lisääntyessä orgaanisten tinayhdisteiden käyttöä on rajoitettu erilaisilla sopimuksilla, mutta siitä huolimatta niitä käytetään yhä edelleen joissakin maissa ja joissakin käyttötarkoituksissa. Orgaanisten tinayhdisteiden aiheuttamat ongelmat eivät kuitenkaan katoa täysin, vaikka niiden käyttöä rajoitetaan tai lopetetaan käyttö kokonaan, sillä orgaaniset tinayhdisteet kulkeutuvat vesiympäristössä pohjaan ja kiinnittyvät sedimentteihin. Sedimenteissä orgaaniset tinayhdisteet hajoavat hitaasti, joten niitä voi vapautua sedimenteistä vielä pitkiä aikoja niiden käytön lopettamisen jälkeen.

Useimmat orgaanisista tinayhdisteistä tehdyt tutkimukset on suoritettu suolaisen veden oloissa. Orgaanisia tinayhdisteitä on Suomessa tutkittu makeanveden oloissa muun muassa Elintarviketurvallisuusvirasto Eviran toimesta ”Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa” - tutkimuksessa vuonna 2008. Elintarviketurvallisuusviraston tutkimuksessa havaittiin kohonneita orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia Tampereen alueella Pyhäjärveltä saaduista kaloista. Tutkimuksen tulosten perusteella heräsi tarve tutkia tarkemmin orgaanisten tinayhdisteiden esiintymistä Tampereen alueen vesistöissä sekä kaloissa että sedimenteissä. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien selvittämisen lisäksi tämän diplomityön tarkoituksena on pohtia orgaanisten tinayhdisteiden lähteitä sekä selvittää, mihin toimenpiteisiin havaittujen pitoisuuksien perusteella tulee ryhtyä.

Diplomityön toisessa kappaleessa kerrotaan, mitä orgaaniset tinayhdisteet ovat ja mihin niitä on käytetty sekä osittain käytetään vieläkin. Kappaleessa esitellään myös rajoitukset, joita orgaanisten tinayhdisteiden käytölle on esitetty. Lisäksi tässä kappaleessa käydään läpi orgaanisten tinayhdisteiden hajoamisen reitit ja muuntuminen sekä hajoamista suosivat olosuhteet. Huomiota kiinnitetään myös hajoamisen mekanismeihin ja hajottajiin.

Kolmannessa kappaleessa keskitytään orgaanisten tinayhdisteiden kulkeutumiseen ympäristössä. Orgaanisten tinayhdisteiden kulkeutumista ja käyttäytymistä tarkastellaan sekä vesifaasissa että sedimenteissä. Kappaleessa kerrotaan myös, mitä sedimentit ovat ja miten ne ovat syntyneet. Kappaleeseen on otettu mukaan myös selvitys siitä, miten orgaanisilla tinayhdisteillä pilaantuneita sedimenttejä voidaan käsitellä, ja mitä rajoituksia käsittelyyn liittyy.

Neljäs kappale sisältää orgaanisten tinayhdisteiden kulkeutumisen ravintoketjussa sekä eri ravintoketjun vaiheissa orgaanisista tinayhdisteistä eliöille aiheutuvat haitalliset vaikutukset. Haitallisten vaikutusten selvittämisessä on otettu huomioon selkärangattomat, kalat ja ihmiset. Lisäksi kappaleessa on kerrottu tutkimukseen näytekaloiksi valituista hauesta ja ahvenesta sekä suomalaisten kalankulutuksesta. Kappaleessa on myös esitetty suositukset orgaanisten tinayhdisteiden saannille ravinnosta.

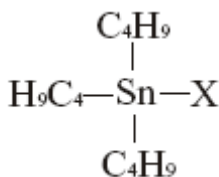
Viidennessä kappaleessa on esitelty sedimenttien ja kalojen näytteenotto sekä näytteenottopaikat ja niiden valinta. Sekä sedimentti- että kalanäytteiden tutkimusmenetelmät on myös kuvattu tässä kappaleessa.

Kuudes ja seitsemäs luku keskittyvät sedimentti- ja kalanäytteiden tulosten tarkasteluun. Kuudennessa luvussa esitetään tulokset ja seitsemännessä luvussa pohditaan tulosten merkitystä. Seitsemännessä luvussa myös selvitetään, mistä orgaanisia tinayhdisteitä on mahdollisesti tullut kaloihin ja sedimentteihin ja pohditaan virhelähteitä.

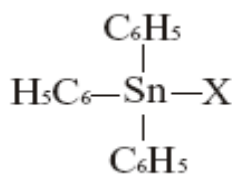
Kahdeksannessa luvussa on yhteenveto tärkeimmistä tuloksista ja suositukset jatkotoimenpiteistä. Tässä luvussa ilmaistaan myös tarve mahdolliselle jatkotutkimukselle.

## 2. ORGAANISET TINAYHDISTEET

Orgaaniset tinayhdisteet ovat kemikaaleja, joita valmistetaan teollisesti. Niissä tina-atomia on neljänarvoinen ja liittynyt kovalenttisellä sidoksella vähintään yhteen hiiliatomiin. Orgaanisten tinayhdisteiden yleinen kaava voidaan esittää muodossa  $R_4-nSnX_n$ , jossa  $n = 0-3$ . (Rüdel, 2003) R tarkoittaa orgaanista aryyli- tai alkyyliryhmää, joiden lukumäärän perusteella orgaanista tinayhdistettä kutsutaan mono-, di-, tri- tai tetraorganotinaksi (Pellerito et al., 2006). Orgaanisia ryhmiä ovat esimerkiksi butyyli-, fenyyli-, oktyyli-, (Hallikainen et al., 2008) etyyli- tai metyyli-ryhmä (Ympäristöministeriö, 2007). X on yleensä negatiivisesti varautunut halogenidi, kuten kloridi- tai fluoridi-ioni. Vallitsevien olosuhteiden mukaan X voi olla myös esimerkiksi oksidi, hydroksidi, rikkivety, sulfaatti tai karbonaatti. (Hallikainen et al., 2008; Kotrikla, 2009) Kuvassa 2.1. on esitetty TBT:n (tributyylitina) rakenne ja kuvassa 2.2. TPT:n (trifenyylitina) rakenne.



**Kuva 2.1.** Tributyyylitina



**Kuva 2.2.** Trifenyylitina

Kemikaaleina eniten käytettyjä organotinoja ovat tri- di- ja monobutyylitinat sekä tri-, di- ja monofenyylitinat (Rüdel, 2003). Tässä työssä keskitytään lähinnä butyyli- ja fenyyli-ryhmiin ja erityisesti niiden trisubstituoituihin muotoihin.

### 2.1. Ominaisuudet

Orgaanisten tinayhdisteiden esiintymismuoto vedessä riippuu olosuhteista. Ne voivat esiintyä komplekseina, neutraaleina ionipareina tai kationeina. (Rüdel, 2003) Esimerkiksi pH:sta ja suolaisuudesta riippuen TPT voi esiintyä liittyneenä eri anioneihin, joita ovat muun muassa  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ja  $\text{OH}^-$ . pH-arvon ollessa enemmän kuin 7, TPT muodostaa  $\text{OH}^-$ -ionin kanssa neutraalin kompleksin. Tämä neutraali kompleksi on TPT:n yleisin esiintymismuoto merivedessä. (Tremolada et al., 2009) Myös TBT:n kationinen muoto muodostaa merivedessä yleensä ioniparikompleksin  $\text{OH}^-$ -ionin kanssa. Muita TBT:n vastaioneja merivedessä ovat  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ja  $\text{CO}_3^{2-}$ . (Ympäristöministeriö, 2007) Makeassa vedessä triorganotinat esiintyvät

yleensä kationeina ( $\text{TBT}^+$  ja  $\text{TPT}^+$ ) sekä neutraaleina  $\text{OH}^-$ -ionin kanssa muodostettuina komplekseina ( $\text{TBTOH}$  ja  $\text{TPTOH}$ ) (Berg et al., 2001).

Organotinayhdisteissä orgaaniset ketjut vaikuttavat yhdisteen ominaisuuksiin, mutta myös epäorgaanisella substituentilla on vaikutusta (Antizar-Ladislao, 2008). Tina-atomiin liittyneet hiilivedyt tekevät orgaanisista tinayhdisteistä hydrofobisia (Rüdel, 2003). TBT:n eri muotojen vesiliukoisuus vaihtelee ollen alle 0,1 mg:sta litrassa noin 5 mg:aan litrassa (Ympäristöministeriö, 2007). Alkyyliketjujen pituus ja tina-hiili -sidosten lukumäärä vaikuttavat vesiliukoisuuteen siten, että niiden kasvaessa vesiliukoisuus pienenee (Kotrikla, 2009). Rüdelin (2003) ilmoittamat tributyylitinayhdisteiden vesiliukoisuudet ovat suurempia kuin Ympäristöministeriön ilmoittamat vesiliukoisuuden arvot. Esimerkiksi TBT-Cl:n vesiliukoisuus on välillä 5 mg/l ja 50 mg/l, kun taas yhden orgaanisen ketjun vähemmän sisältävän DBT-Cl<sub>2</sub>:n vesiliukoisuudeksi on saatu suurimmillaan 92 mg/l (Rüdel, 2003).  $\text{TBT}^+$ -ionin on havaittu olevan hydrolyytisesti stabiili (Ympäristöministeriö, 2007). TPT:n eri muotojen vesiliukoisuus meriveteen on noin 1 mg/l (Ympäristöministeriö, 2007). Palm et al. (2003) ilmoittavat TPT:n vesiliukoisuudeksi noin 2,6 mg/l. Olosuhteilla, kuten pH:lla, veden suolaisuudella ja lämpötilalla on vaikutusta orgaanisten tinayhdisteiden vesiliukoisuuteen (Rüdel, 2003; Tremolada et al., 2009). Myös epäorgaaninen substituentti X vaikuttaa osaltaan yhdisteen vesiliukoisuuteen (Kotrikla, 2009). Orgaanisille tinayhdisteille voidaan määrittää myös  $K_{oc}$ , joka kuvaa yhdisteen jakautumista orgaanisen hiilen ja veden välille (Martínez-Lladó et al., 2007). TBT:n  $K_{oc}$  on tavallisimmin 32000–40000 eli TBT pyrkii sitoutumaan orgaaniseen ainekseen ja liukenee veteen niukasti.  $K_{oc}$  TPTOH:lle on 1900 ja 54000 välillä. (Ympäristöministeriö, 2007)

Vesiliukoisuuden lisäksi epäorgaaninen substituentti X vaikuttaa yhdisteen höyrynpaineeseen (Antizar-Ladislao, 2008). Orgaanisilla tinayhdisteillä on pieni höyrynpaine ja siten lukuun ottamatta metyloituja ja hybridisoituja yhdisteitä niiden haihtuvuus on pieni (Rüdel, 2003). Rüdelin (2003) mukaan TBT:lle on määritetty happovakion ( $pK_a$ :n) arvo 6,51 ja TPT:lle  $pK_a$ :n arvo 6,0–6,5. Toisaalla TPT kloridille on saatu  $pK_a$ :n arvo 5,48 (Palm et al., 2003). Berg et al. (2001) saama  $pK_a$ :n arvo TPT:lle on 5,5 ja TBT:lle 6,3. TPT:n  $pK_a$ :n arvo on siis pienempi kuin TBT:n  $pK_a$ :n arvo. Suurin osa organotinayhdisteistä esiintyy vedessä ioneina veden pH-arvon ollessa pienempi kuin yhdisteen  $pK_a$ :n arvo (Rüdel, 2003). Tällöin yhdisteet ovat vakaita ja niiden haihtuvuus vedestä pienenee (Rüdel, 2003) verrattuna haihtuvuuteen pH:n ollessa suurempi kuin yhdisteen  $pK_a$ :n arvo. Henryn lain vakiota voidaan käyttää arvioitaessa yhdisteen siirtymistä ilman ja pintaveden välillä, sillä se kuvaa yhdisteen taipumusta asettua tasapainoon kaasu- ja nestefaasin välille. Korkeasta Henryn lain vakiosta, TPT:lle  $2,6 \times 10^5 \text{ M/atm}$ , voidaan päätellä haihtuvuuden olevan vähäistä (Palm et al., 2003). Yhdisteen kulkeutumista vesiympäristössä voidaan arvioida myös tiheyden avulla. TBT:n tiheys on 1,2 kg/l (Antizar-Ladislao, 2008), joten vesiympäristössä se vettä painavampana vajoaa kohti pohjaa.

Oktanoli-vesi -jakaantumiskertoimen ( $K_{ow}$ ) avulla voidaan arvioida yhdisteen kertymistä eliöihin, sillä se kuvaa yhdisteen jakautumista veden ja orgaanisen aineen välillä (Rüdel, 2003). Kemikaali luokitellaan hieman kertyväksi, jos sen  $\log K_{ow}$  on  $>3$ , kohtalaiseen kertyväksi, jos  $\log K_{ow}$  on  $>4$  ja erittäin kertyväksi  $\log K_{ow}$ :n ollessa  $>5$  (Leinonen, 2009).  $K_{ow}$ :n kokeellisesti määritetyt arvot riippuvat n-oktanolin ja veden suhteesta sekä vesifaasin pH:sta. pH-arvon kasvaessa on havaittu myös  $K_{ow}$ :n arvojen kasvavan. Kokeellisesti on saatu pH-arvoissa 3 ja 10 TBT:lle  $\log K_{ow}$ :n arvot 2,2 ja 4,0 ja TPT:lle 1,7 ja 3,5, mainitussa järjestyksessä. TBT-OH:lle ja TBT-Cl:lle määritetyt arvot vaihtelevat välillä 2,3–4,4 ja TPT-Cl:lle saadut arvot välillä 2,02–4,08. (Rüdel, 2003) Pereira et al. (1999) mainitsevat tutkimuksessaan TBT:lle  $\log K_{ow}$ :n arvon 4,1 ja Palm et al (2003) TPT:lle  $K_{ow}$ :n arvon 2,9–4,4.  $K_{ow}$ :n perusteella TBT kertyy eliöihin (Pereira et al., 1999). Myös TPT kertyy eliöihin  $K_{ow}$ :n perusteella. Sekä TBT:lle että TPT:lle määritetyt  $K_{ow}$ :n arvot ovat suurimmillaan hieman yli neljän, joten niitä voidaan pitää kohtalaisen kertyvinä.

Korkean biosaataavuutensa vuoksi orgaaniset tinayhdisteet ovat haitallisia eliöille jo pieninä pitoisuuksina (Pellerito et al., 2006). Myrkyllisyys riippuu suurimmaksi osaksi orgaanisen tinayhdisteen sisältämien orgaanisten ketjujen määrästä ja laadusta, mutta myös epäorgaaninen substituentti X voi osaltaan vaikuttaa myrkyllisyyteen. Myrkyllisyys lisääntyy esimerkiksi silloin, kun X on biologisesti aktiivinen tai kun se voi avustaa molekyylin kuljettamisessa aktiiviseen kohtaan. Myrkyllisyyttä puolestaan vähentää X:n kelatoituminen tina-atomiin, mikä johtuu mahdollisesti siitä, ettei kelatoitunut organotina voi sitoutua aktiiviseen kohtaan. (Song et al., 2006) Orgaanisten ketjujen osalta myrkyllisyys lisääntyy ketjujen lukumäärän kasvaessa kolmeen. Triorganotinat ovat huomattavasti myrkyllisempiä kuin mono-organotinat. (Ansari et al., 1998; Antizar-Ladislao, 2008) Lisäksi oktyyliryhmiä sisältävät organotinat eivät juuri ole haitallisia, kun taas butyyliryhmiä sisältävät organotinat ovat hyvin myrkyllisiä (Ansari et al., 1998; Pellerito et al., 2006). Orgaanisten ryhmien laatu vaikuttaa myrkyllisyyden lisäksi myös siihen, mille eliölle kyseinen organotina erityisesti on haitallinen. Nisäkkäille ja hyönteisille erityisen haitallisia ovat trimetyylitinayhdisteet. Kaloille, sienille ja nilviäisille haitallisimpia ovat trifenyylitinayhdisteet. Yleisesti alkyyliiryhmiä sisältäviä orgaanisia tinayhdisteitä pidetään myrkyllisempinä kuin niitä, jotka sisältävät aryyliiryhmiä. (Song et al., 2006)

## 2.2. Käyttökohteet ja käytön rajoitukset

Kaikki ympäristössä esiintyvät organotinayhdisteet ovat päätyneet luontoon ihmisen toiminnan seurauksena. Poikkeuksena tästä voi olla metyyliitina, jota saattaa muodostua metylaation avulla biologisen toiminnan seurauksena. Useiden vuosikymmenien ajan organotinayhdisteitä on käytetty sekä teollisuudessa että maataloudessa. (Cao et al., 2009)

1970-luvulla TBT:tä käytettiin laivojen pohjamaaleissa estämään eliöstön kiinnittymistä ja kasvua. Sen havaittiin olevan paljon tehokkaampaa kuin aiemmin käytetty kupari ja kestävä pidempään ilman uudelleenmaalausta. 1980-luvun puolivälissä eri maiden tutkijat huomasivat TBT:n haitalliset vaikutukset meren eliöstöön. (Gipperth, 2009) Varsinkin satama-alueilla voi esiintyä haitallisia pitoisuuksia TBT:tä, sillä niiden sedimenteissä saattaa olla hiukkasia vanhoista kasvustonehkäisypohjamaaleista, joita siellä on poistettu alusten pohjasta (Rüdel et al., 2003).

Suomessa TBT:n käyttö on vähentynyt vuoden 1991 jälkeen, sillä silloin kiellettiin orgaanisten tinayhdisteiden käyttö alle 25 metrin pituisten alusten pohjamaalauksessa. Orgaanisten tinayhdisteiden käyttökielto koskee myös kalankasvatuksen verkkokassien desinfiointia ja muita osittain tai kokonaan veteen sijoitettavia laitteita ja välineitä. Lokakuussa 2001 IMO:n (Kansainvälinen merenkulkujärjestö) kokouksessa hyväksyttiin kansainvälinen AFS-yleissopimus alusten haitallisten kiinnittymisenestojärjestelmien rajoittamisesta. Tämän sopimuksen perusteella vuoden 2003 loppuun mennessä orgaanisten tinayhdisteiden käyttö alusten pohjamaaleissa tuli kieltää maailmanlaajuisesti. Lisäksi kaikki alusten pohjissa olevat orgaaniset tinayhdisteet tuli poistaa kokonaan tai maalata yli vuoden 2007 loppuun mennessä. Aluksia, joissa on orgaanisilla tinayhdisteillä käsitelty pohja, ei päästetä IMO:n jäsenmaiden telakoille, satamiin tai offshore-terminaaleihin. (Ympäristöministeriö, 2007) Asetus astui voimaan syyskuussa 2008 (IMO). TBT:tä käytetään yhä muissa käyttötarkoituksissa sekä pohjamaalina maissa, jotka eivät ole liittyneet IMO:hon (Antizar-Ladislao, 2008). Orgaanisten tinayhdisteiden käyttöä alusten pohjamaaleissa on rajoitettu myös EU-säädöksillä. Joulukuussa 1989 Euroopan yhteisö kielsi alueellaan orgaanisten tinayhdisteiden käytön alle 25 metriä pitkissä aluksissa biologista likaantumista ehkäisevänä biosidina. Muiden kieltojen lisäksi EU on toimeenpannut ennen IMO:n asetuksen voimaantulua sen kemikaalien käytön kieltoja ja rajoituksia koskevan direktiivin Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksella orgaanisten tinayhdisteiden kieltämisestä aluksissa (EY) N:o 782/2003 sekä muutoksella (2002/06/EY). Tämä asetus astui voimaan 2003. (Ympäristöministeriö, 2007)

TBT:tä käytetään teollisuudessa stabiloimisaineena lasissa (Lespes et al., 2009) sekä PVC:n valmistuksessa vähentämään valon ja lämmön vaikutuksia, muovien lisäaineina, katalyytteinä, puunsuoja-aineina (Boshle et al., 2004; Inadera & Shimomura, 2005), liman- ja homeentorjunnassa massa- ja paperitehtailla, kalankasvattamoilla verkkokassien desinfiointiin (Ympäristöministeriö, 2007), tehtaiden jäähdytysvesien desinfioinnissa ja sienten kasvun estossa teollisuuden vesissä, tekstiileissä sekä panimoilla (Antizar-Ladislao, 2008). Erityisesti triorganotinat, kuten TBT, tunnetaan niiden eliöitä tappavista ominaisuuksista (Lespes et al., 2009). Puunsuojavalmisteissa on käytetty erityisesti tributyyliinaoksidia estämään puutavaran sinistymistä, homeita ja lahota sekä suojaamaan vaneri- ja lastulevyjä termiiteiltä ja laholta. Puunsuoja-aineena on käytetty myös tributyyliinaftenaattia estämään sinistymistä, homeita ja levän kasvua. Samoja valmisteita on hyödynnetty myös homesienten poistamisessa

maalatuilta pinnoilta tai tiili- ja betonipinnoilta. (Ympäristöministeriö, 2007) MBT:tä ja DBT:tä hyödynnetään stabiloijina PVC:ssä. DBT:tä käytetään liimoissa, maaleissa ja saumaussmassoissa (Ympäristöministeriö, 2007) sekä sidosaineena vesipohjaisissa lakoissa (Antizar-Ladislao, 2008; Cao et al., 2009). Silikonivahoissa ja polyuretaanivaahdoissa voidaan käyttää MBT:tä ja DBT:tä katalyytteinä (Berto et al., 2007). TBT:n lisäksi puunsuoja-aineissa käytetään myös TPT:tä. Suomessa orgaanisten tinayhdisteiden käyttö teollisuuden jäähdytys-, prosessi- ja jätevesijärjestelmissä kiellettiin vuonna 1991. (Hallikainen et al., 2008)

Orgaanisia tinayhdisteitä, erityisesti TPT:tä, käytetään maataloudessa estämään haitallisia eliöitä. Fungisidit, mitisidit (Rodríguez et al., 2009), insektisidit ja bakterisidit (Boshle et al., 2004) sisältävät organotinoja. Maatalous onkin merkittävin ympäristöön päätyvän TPT:n lähde (Fent et al., 1998). Erityisesti TPT:tä käytetään perunaviljelmillä (Palm et al., 2003), mutta myös sokerijuurikkaalla torjumaan homesientä ja sellerillä, porkkanalla, sipulilla, riisillä, pekaanipähkinöillä, humalalla ja kahvilla sieninfektioiden estämiseen (Paton et al., 2006). TPT:tä sisältäviä fungisideja myydään Fentin hydroksideina ja Fentin asetaatteina (Palm et al., 2003). EU-alueella ei ole enää vuoden 2002 jälkeen käytetty TPT:tä torjunta-aineissa, sillä silloin lopetettiin valmisteiden hakemuksien hyväksyminen (PPP-direktiivi EY 91/414). Syksyllä 2006 EU:n jäsenmaissa lopetettiin organotinayhdisteiden käyttö biosideina, koska niitä ei haettu EU:n biosididirektiivin mukaiseen arviointiohjelmaan. (Ympäristöministeriö, 2007)

Organotinayhdisteiden käytön seurauksena niitä löytyy kaatopaikkojen vuotovesistä ja viemäreistä (Rüdel, 2003). Kulkeutumista vesistöihin jätevesien mukana voidaan vähentää jätevesien käsittelyllä. Butyyylitina adsorboituu lietteeseen, jolloin se voidaan poistaa flokkulaation ja koagulaation avulla. Primaarisella jätevedenkäsittelyllä siitä saadaan poistettua 75 % ja yhdistettynä sekundaariseen käsittelyyn 90 % butyyylitinoista poistuu. (Díez & Bayona, 2009)

Vuonna 1981 orgaanisten tinayhdisteiden vuosituotanto maailmassa oli 35000 tonnia ja kasvoi vuoteen 1999 mennessä 50000 tonniin. Vuoden 1999 tuotannosta 15–20 % oli TBT:tä tai TPT:tä. (Danish Environmental Protection Agency, 1999) Suomessa orgaanisia tinayhdisteitä käytettiin vuosittain 1970- ja 1980-luvuilla alusten pohjamaaleissa 10–15 tonnia tehoaineena laskettuna. Vuosina 1968 – 1970 orgaanisia tinayhdisteitä käytettiin massa- ja paperiteollisuudessa 2,1 tonnia vuodessa. (Ympäristöministeriö, 2007) Suurin osa, noin 70 %, orgaanisista tinayhdisteistä hyödynnettiin kuitenkin vielä vuonna 2001 PVC:n valmistuksessa (Hoch, 2001).

### **2.3. Hajoaminen ja muuntuminen**

Orgaanisten tinayhdisteiden hajoamista on tutkittu useissa eri tutkimuksissa sekä laboratorio-olosuhteissa että luonnossa. Orgaanisten tinayhdisteiden hajotessa dealkylaation tai dearylaation kautta orgaanisten ryhmien määrä yhdisteessä vähenee

asteittain kunnes päädytään epäorgaaniseen tinaan, esimerkiksi TBT:stä tulee epäorgaanista tinaa DBT:n ja MBT:n kautta (Rüdel, 2003). Anionisen radikaalin X osallisuudesta orgaanisten tinayhdisteiden hajoamiseen ei juuri ole tietoa (Gadd, 2000). Kuvassa 2.3. on esitetty orgaanisen tinayhdisteen hajoaminen.



**Kuva 2.3.** *Orgaanisen tinayhdisteen hajoaminen (Hallikainen et al., 2008)*

Hajoaminen voi tapahtua joko bioottisesti tai abioottisesti. Fotolyysi ja hydrolyysi kuuluvat abioottisiin prosesseihin, mutta luonnollisten vesiympäristöjen lämpötila- ja pH-oloissa näistä prosesseista vain fotolyysillä on merkitystä orgaanisten tinayhdisteiden hajoamisen kannalta. (Rüdel, 2003) Fotokatalyyttisessä hajoamisessa näkyvä valo tai UV-säteily ja sen avulla muodostuvat hydroksyyli- ja peroksidiradikaalit hajottavat TBT:tä (Palm et al., 2003; Kotrikla, 2009). Vetyperoksidi nopeuttaa TBT:n fotolyyttistä hajoamista toimien katalyyttinä (Kotrikla, 2009). Myös TPT hajoaa fotokatalyyttisesti, vaikkakin hajoaminen on hyvin vähäistä, sillä TPT:n ja auringon valon spektreillä ei juuri ole päällekkäistä osuutta (Palm et al., 2003). Sameus vedessä häiritsee orgaanisten tinayhdisteiden fotolyyttistä hajoamista (Kotrikla, 2009). Fotolyysin lisäksi myös lämpöhajoaminen ja kemiallinen hajoaminen ovat abioottisia hajoamisprosesseja, joista vain jälkimmäisellä on merkitystä ympäristöolosuhteissa (Tsang et al., 1999; Gadd, 2003). Kotrikla (2009) sanoo, että orgaanisten tinayhdisteiden Sn–C sidoksia on vakaa ainakin 200 °C:een lämpötilaan saakka. Esimerkiksi vahvat hapot ja elektrofiiliset aineet voivat katkaista tinan ja hiilen välisen sidoksen (Kotrikla et al., 2009). Orgaaniset tinayhdisteet voivat myös muuntua metylaation tai disproportionaation kautta. Mahdollisesti tärkein metyloiva aine on metylokobalamiini, mutta myös muita metyyliidoneita, kuten metyylijodidi, saattaa olla mukana reaktioissa. (Gadd, 2000) Bioottiset hajoamismekanismit ovat orgaanisille tinayhdisteille huomattavasti merkittävämpiä kuin abioottiset hajoamisprosessit sekä vesifaasissa että sedimenteissä makeissa vesissä (Tsang et al., 1999; Gadd, 2000).

Orgaanisten tinayhdisteiden myrkyllisyydestä huolimatta monet mikro-organismit ovat niille resistenttejä. Jotkin bakteerit, levät ja sienet voivat hajottaa orgaanisia tinayhdisteitä poistamalla yksitellen orgaanisia ryhmiä ja tekemällä yhdisteet siten vähemmän myrkyllisiksi. Mikro-organismit voivat lisäksi poistaa esimerkiksi TBT-yhdisteitä ympäristöstä akkumuloimalla niitä. (Gadd, 2000) Gramnegatiivisten bakteerien, *Pseudomonas aeruginosa* ja *Alcaligenes fecalis*, on todettu voivan hajottaa TBT:tä MBT:ksi (Tsang et al., 1999). Kawai et al. (1998) tutkivat saastuneesta joesta eristetyn bakteerikannan (*Pseudomonas diminuta*) kykyä hajottaa TBT:tä. He totesivat bakteerien pystyvän hajottamaan 53 % TBT:stä 25 päivässä. Lisättäessä ravinteita bakteerit hajottivat kolmessa päivässä noin 90 % TBT:stä. Bakteerit kykenivät hajottamaan myös MBT:tä. (Kawai et al., 1998) Lisäksi mikro-organismit kykenevät vapauttamaan ja demetyloimaan orgaanisia tinayhdisteitä sekä muodostamaan sulfideja.



Sulfaattia pelkistävien bakteerien, kuten *Desulfotribrio sp.*, on havaittu osallistuvan anaerobisissa sedimenteissä tapahtuvaan organotinojen muuntamiseen metylaation avulla. Orgaanisten tinayhdisteiden fotolyyttinen hajoaminen saattaa osaksi johtua fotosyntetistien mikro-organismien stimuloinnista. Sienillä on soluseinissä melaniinipigmenttejä, jotka pystyvät sitomaan ja siten poistamaan ympäristöstä orgaanisia tinayhdisteitä. (Gadd et al., 2000) Tsang et al. (1999) tutkivat kahden mikrolevälajin kykyä hajottaa TBT:tä pitoisuuksissa, jotka eivät ole tappavia. EC50-arvot, eli puolelle koe-eliöistä vaikutuksen aiheuttava pitoisuus, *Chlorella vulgaris*:lle ja *Chlorella sp.*:lle ovat 130 µg/l ja 33 µg/l. He totesivat *Chlorella vulgaris*- ja *Chlorella sp.*-lajien sietävän TBT:tä ja pystyvän hajottamaan sitä. *Chlorella vulgaris* hajotti sekä TBT:tä että DBT:tä, mutta *Chlorella sp.* pystyi hajottamaan vain TBT:tä, ei sen hajotuksessa syntyvää DBT:tä. Mikrolevillä saattaa olla suuri merkitys TBT:n hajottamisessa vesiympäristössä, sillä myös kahden muun levälajin, viherlevä *Ankistrodesmus falcatus*:en ja mikrolevä *Skeletonema costatum*:in, on todettu voivan hajottaa sitä. *Skeletonema costatum* pystyy hajottamaan TBT:tä DBT:ksi jopa alhaisessa 4 °C:een lämpötilassa. Monien mikro-organismien tapauksessa TBT:n hajotuksen lopputuotteena on tinan sijaan MBT. Huolimatta hajoamistavasta TBT:n hajoaminen DBT:ksi on huomattavasti nopeampaa kuin MBT:n hajoaminen tinaksi. (Tsang et al., 1999) TPT:n hajottamiseen kykenevistä mikro-organismeista ei ollut saatavilla tutkimustuloksia. Mikrobin mahdollisuudet hajottaa orgaanisia tinayhdisteitä edellyttävät, ettei orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuus ole niin suuri, että se estää mikrobeja toimimasta (Ympäristöministeriö, 2007). Mikro-organismien soluseinän rakenteella on suuri merkitys orgaanisten tinayhdisteiden pääsyssä sisään soluihin. Soluseinän läpäisyä ja assosiaatiota solunsisäisiin kohteisiin auttaa huomattavasti orgaanisten tinayhdisteiden rasvaliukoisuus. (Gadd, 2000)

Yhdisteiden puoliintumisajat riippuvat olosuhteista ja hajoamistavasta sekä siitä, onko organotinayhdiste vedessä vai sedimentissä. Martínez-Lladó et al. (2007) ja Kotrikla et al. (2009) ovat saaneet TBT:lle sedimentissä puoliintumisajaksi yhdestä vuodesta yli kymmeneen vuoteen ja Berto et al. (2007) neljästä kuukaudesta yli kahdeksaan vuoteen. TBT:n hajoamista voi tapahtua sekä aerobisissa että anaerobisissa oloissa (Ympäristöministeriö, 2007). Antizar-Ladislao (2008) mukaan TBT:n hajoaminen makean veden sedimentissä anaerobisissa oloissa voi viedä vuosikymmeniä. Aerobisissa sedimenteissä orgaanisten tinayhdisteiden hajoamisaika lyhenee (Watanabe et al., 1995). TBT:n esiintymismuoto, esimerkiksi halidi, hydroksidi, oksidi, karbonaatti tai sulfaatti, ja sedimentin laatu vaikuttavat myös TBT:n hajoamisajan pituuteen (Berto et al., 2007). TPT:n esiintymismuoto vaikuttaa sen sedimentteihin sitoutumisen voimakkuuteen (Ympäristöministeriö, 2007). TBT:n kiinnittyminen sedimenttiin sorptiolla vähentää sen biosaatavuutta. Riittämätön valo vähentää fotolyyysiä ja hapen vähäisyys vaikuttaa biohajoamiseen. (Hamer & Karius, 2005) Sarradina et al. (1995) ovat saaneet TBT:lle, DBT:lle ja MBT:lle puoliintumisajoiksi sedimentissä 2,2, 1,9 ja 1,1 vuotta, tässä järjestyksessä. Heidän saamiensa tulosten mukaan butyyliitin puoliintumisaika pienenee butyyliiryhmien

vähentyessä. Orgaanisia tinayhdisteitä voidaan sanoa pysyviksi sedimenteissä niille saatujen yli kymmenen vuoden hajoamisaikojen perusteella (Roessink et al., 2008).

Berto et al. (2007) mukaan TBT hajoaa nopeammin vesifaasissa kuin sedimentissä. Puoliintumisajaksi TBT:lle makeassa vedessä on saatu kuudesta viikosta viiteen kuukauteen (Antizar-Ladislao, 2008). Tsang et al. (1999) ovat saaneet TBT:lle puoliintumisajaksi laboratoriossa vesifaasissa joitakin kymmeniä tunteja, kun hajottajina toimivat *Chlorella vulgaris* ja *Chlorella sp.*, ja Berto et al (2007) puolestaan muutamista päivästä viikkoihin. Sekä merivedessä että makeassa vedessä biotoitaisesti tapahtuvan hajoamisen puoliintumisajan on tutkittu olevan noin kuudesta päivästä useaan viikkoon (Rüdel et al., 2003). Vaihtelua puoliintumisaikoihin vesifaasissa aiheutuu veden lämpötilasta, pH:sta ja sameudesta sekä valon määrästä (Berto et al., 2007). Fotolyttiselle TBT:n hajoamiselle on saatu puoliintumisajaksi noin kolme kuukautta (Rüdel, 2003). TBT voidaan luokitella muutaman päivän ja usean kuukauden välillä vaihtelevan puoliintumisaikansa perusteella hieman tai keskimääräisesti pysyväksi vedessä (Kotrikla et al., 2009). TPT:n hajoamista vedessä nopeuttaa muun muassa OH-radikaalien määrän kasvaminen. TPT:n reagoidessa veteen liuenneiden OH-radikaalien kanssa pintavesissä, sen hajoamisaikaksi on saatu noin yksi viikko. (Palm et al., 2003)

Orgaanisten tinayhdisteiden hajoamistuotteiden, kuten TBT:n tapauksessa DBT:n ja MBT:n sekä TPT:n tapauksessa DPT:n ja MPT:n, avulla voidaan päätellä, onko alueen pilaantuminen tapahtunut lähimenneisyydessä vai jo aiemmin. TBT:lle ja TPT:lle voidaan laskea hajoamisindeksit BDI (butyltin degradation index) ja PhDI (phenyltin degradation index) seuraavien yhtälöiden mukaisesti. (Jadhav et al., 2009) Yhtälössä (1) on esitetty hajoamisindeksi TBT:lle ja yhtälössä (2) TPT:lle.

$$BDI = \frac{[MBT] + [DBT]}{[TBT]} \quad (1)$$

$$PhDI = \frac{[MPhT] + [DPhT]}{[TPhT]} \quad (2)$$

Yhtälöissä (1) ja (2) [TBT], [DBT], [MBT], [TPhT], [DPhT] ja [MPhT] tarkoittavat butyyli- ja fenyyli-tytinien kokonaispitoisuuksia sedimentissä. Komponenttien välille on oletettu yhtä suuret hajoamisnopeudet. BDI- tai PhDI-arvon ollessa < 1, orgaanisten tinayhdisteiden voidaan olettaa päässeensä sedimenttiin lähimenneisyydessä. (Jadhav et al., 2009; Díez & Bayona, 2009) Tällöin ei ole vielä tapahtunut paljoa hajoamista tai hajoaminen on ollut hidasta. BDI- ja PhDI-arvoilla < 2 voidaan olettaa yhdisteen hajonneen keskimääräisellä nopeudella ja arvot > 2 kertovat yhdisteiden hajonneen nopeasti (Jadhav et al., 2009). BDI- ja PhDI-arvojen > 2, voidaan myös vaihtoehtoisesti tulkita tarkoittavan, ettei pilaantuminen ole tapahtunut lähiaikoina, sillä TBT tai TPT on jo ehtinyt hajota di- ja monosubstituoiduiksi yhdisteiksi. Lisäksi voidaan laskea hajoamisprosentti-indeksi, TBT:n tapauksessa BTdeg, (Díez & Bayona, 2009) joka on esitetty yhtälössä (3).

$$BT_{\text{deg}} = \left[ 1 - \frac{TBT}{TBT + DBT + MBT} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

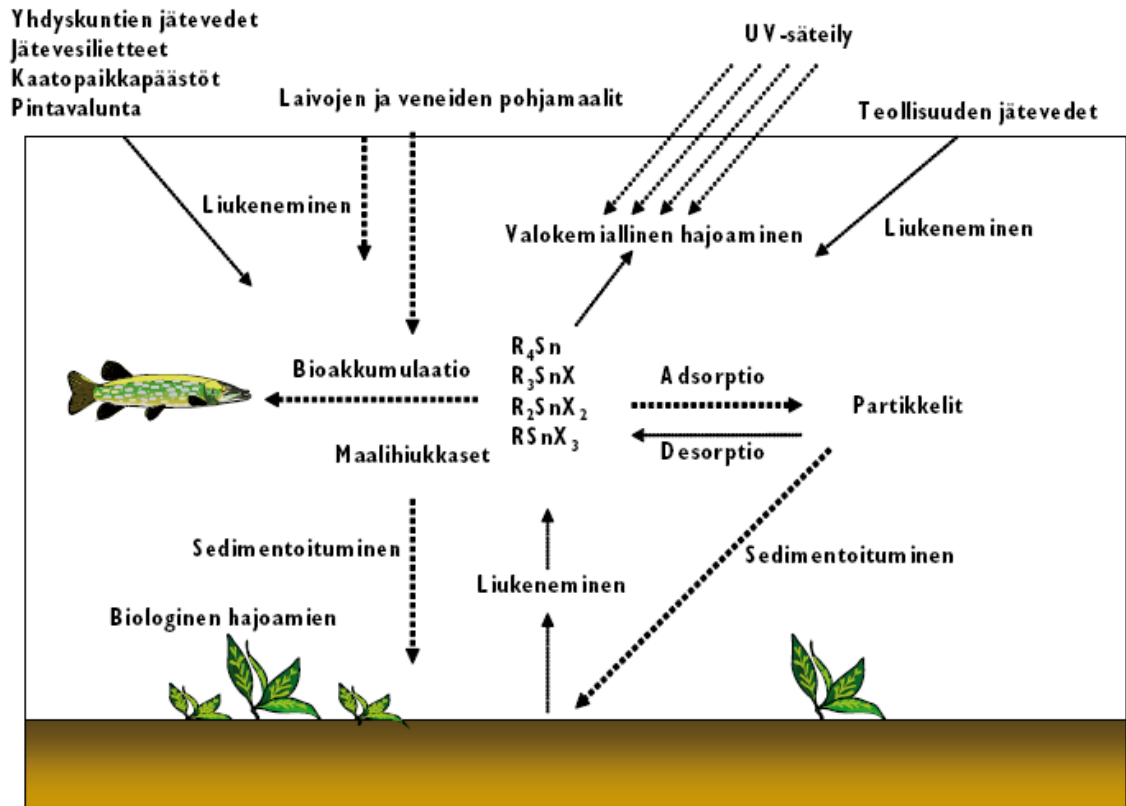
Yhtälössä (3) TBT, DBT ja MBT tarkoittavat butyyliinayhdisteiden konsentraatioita. Kun BTdeg-arvoksi saadaan vähemmän kuin 50 %, voidaan päätellä pilaantumisen tapahtuneen lähimenneisyydessä. (Díez & Bayona, 2009) Hajoamisindeksiä TBT:lle ja TPT:lle sekä hajoamisprosentti-indeksiä TBT:lle voidaan hyödyntää vain, kun pilaantuminen on aiheutunut TBT:stä tai TPT:stä, eikä suoraan niiden hajoamistuotteista.

### 3. ORGAANISTEN TINAYHDISTEIDEN KULKEUTUMINEN YMPÄRISTÖSSÄ

Vesiympäristöissä orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymiseen vaikuttavat veden ominaisuudet, muun muassa suolaisuus (Antizar-Ladislao, 2008). Pereira et al. (1999) mukaan merivedessä yli 90 % TBT:stä esiintyy neutraaleina hydroksideina, TBTOH, ja muutama prosentti klorideina sekä kationeina. Makeissa vesissä triorganotinat esiintyvät pääasiassa positiivisina ioneina,  $\text{TOT}^+$ , mutta myös neutraaleina hydroksideina (Berg et al., 2001). Suurin osa TBT:stä on vesifaasissa kationeina pH:n ollessa pienempi kuin  $\text{pK}_a$ :n arvo eli 6,25. Tällöin neutraali TBT on orgaanisessa faasissa. (Behra et al., 2003) Suolaisissa merivesissä ionien ja vesimolekyylien välillä on voimakkaita vuorovaikutuksia, mistä johtuen TBT:n liukoisuus ja kemiallinen aktiivisuus ovat erilaiset suolaisessa ja makeassa vedessä. Suolaisissa vesissä TBT:n liukoisuus on pienempi ja sen myrkyllisyys kasvaa ulossuolauksesta johtuen. Näissä olosuhteissa, ja saturaatiota pienemmillä pitoisuuksilla, TBT:n aktiivisuus ja biosaatavuus kasvavat, sillä TBT:n vaikuttava konsentraatio on suurempi. (Antizar-Ladislao, 2008)

Vesifaasin olosuhteet, kuten pH ja ligandien läsnäolo, vaikuttavat TBT:n sorptiokäyttäytymiseen. Ne voivat muuttaa molekyylin varausta ja vaikuttaa hydrofiilisiin ja hydrofobisiin ominaisuuksiin. (Behra et al., 2003) Inaba et al. (1995) tutkimustulosten mukaan tislatussa vedessä TBTO:n, TPTO:n, TBTCl:n ja TPTCl:n liukoisuus on pienimmillään pH:n ollessa 6–8. Samoin oli suolaisessa vedessä, joskin pH:n vaikutus oli pienempi (Inaba et al., 1995). Inaba et al. (1995) tutkimuksessa testattiin myös lämpötilan vaikutusta TBTCl:n ja TPTCl:n liukoisuuksiin, joiden havaittiin olevan 10 °C:ssa puolet pienemmät kuin 25 °C:ssa tislatussa vedessä ja suolaisessa vedessä. TBT:n sorptio voi tapahtua hydrofiilisesti, jolloin  $\text{TBT}^+$ :n ja pintapaikkojen välille muodostuu komplekseja, tai hydrofobisesti repulsiosta johtuen. Hydrofobiset vuorovaikutukset ovat hallitsevia, kun TBT:n pitoisuus on yli 100  $\mu\text{M}$ , jolloin molekyylin orgaaninen osa säätelee sen käyttäytymistä. (Behra et al., 2003) Makeissa vesistöissä on liuenneita orgaanisia yhdisteitä ja partikkeleita, esimerkiksi humus- ja fulvohappoja, jotka voivat olla vuorovaikutuksessa organotinoinen kanssa (Hoch & Schwesig, 2004). Gaddin (2000) mukaan yli 90 % TBT:stä vesifaasissa on sitoutuneena suspendoituneisiin partikkeleihin, kuten planktoniin. Jäljelle jäävä osa TBT:stä on suurimmaksi osaksi liittynyt liuenneeseen orgaaniseen aineeseen sekä orgaanisiin ja epäorgaanisiin ligandeihin (Gadd, 2000). Butyyli-tinayhdisteiden ei ole todettu kulkeutuvan vesifaasissa kauas pilaantumisen lähteestä. Todennäköisesti tämä johtuu yhdisteiden laimenemisesta ja siitä, että niillä on alhainen vesiliukoisuus ja ne

adsorboituvat helposti sedimentteihin. (Rüdel, 2003; Cao et al., 2009) Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymistä vesiympäristössä on havainnollistettu kuvassa 3.1.



**Kuva 3.1.** Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytyminen ympäristössä (Ympäristöministeriö, 2007)

### 3.1. Sedimentit

Järvissä on huomattavasti jokia ja meriä pienemmät veden virtausnopeudet, vähäisempi aallokkotoiminta sekä käytännössä merkityksetön vuorovesi-ilmiö, mikä kaikki vaikuttaa sedimentoitumiseen järviympäristössä. Järvissä muodostuu perustuotannon kautta kiintoainesta, joka painuu järvien pohjalle muodostaen sedimenttiä. Järvien pohjalle sedimentoituu myös valuma-alueelta kulkeutuvaa kiintoainesta. Syntytapansa mukaan järvisedimentit voidaan luokitella litogeenisiin, biogeenisiin ja autigeenisiin. Litogeenisessä komponentissa on yksittäisiä epäorgaanisia rakeita, joita ovat esimerkiksi mineraaliaines tai vulkaaninen tuhka. Ne ovat kulkeutuneet järviin esimerkiksi jokien mukana ja vajonneet pohjaan fysikaalisten prosessien vaikutuksesta. Biogeenisessä komponentissa on orgaanista ainesta, joka kulkeutuu valuma-alueelta, järvessä perustuotannossa syntyvää orgaanista ainesta ja eliöiden jätteitä. Järvien sedimenttien orgaaninen aine koostuu pääasiassa putkilokasvien hajoamistuotteista, kuten ligniinistä, selluloosasta ja hemiselluloosasta sekä levistä ja ulosteiden

hajoamistuotteista (Puhakka). Autigeeninen komponentti koostuu yhdisteistä, jotka esiintyvät järvessä liukoisessa muodossa. (Ojala, 2007)

Ajan kuluessa vesistön pohjalle sedimentoitunut materiaali pakkautuu tiiviimmäksi kerrokseksi. Sedimenttien tiivistymisestä johtuen yleensä sedimenteissä huokoisuus laskee eksponentiaalisesti syvemmällä mentäessä. (Hamer & Karius, 2005) Sedimentin ollessa liejumaista sillä on suuri huokoisuus (Watanabe et al., 1995). Sedimenttien kerroksellisuus makeassa vedessä riippuu lämpötilasta (Puhakka). Pohjoisissa olosuhteissa vuodenaikojen vaihtelulla on suuri vaikutus sedimenttien laatuun. Kesäaikaan, varsinkin matalissa järvissä, koko vesifaasi on hapellisessa tilassa, mutta sedimentin pinnasta syvemmälle mentäessä hapen pitoisuus laskee nopeasti. Tällöin hapetuspelkistysreaktioita tapahtuu sedimentin pinnassa. Talvella järven ollessa jään peitossa alusvesi saattaa olla hapetonta ja vyöhyke, jossa hapetuspelkistysreaktioita tapahtuu, siirtyy sedimentin ja veden rajapinnalta ylemmäs. Samalla redoxgradientti sedimentissä muuttuu enemmän asteittaiseksi. (Mäkinen & Lerssi, 2007) Sedimenteissä elävien mikrobien kasvuun vaikuttavat sedimentissä vallitsevat olosuhteet, joita ovat happipitoisuus, suolaisuus, lämpötila, hydrostaattinen paine ja osmoottinen paine (Puhakka).

### Näsijärven ja Pyhäjärven sedimentit

Tampereen seudun yhteistarkkailussa (Valkama, 2007) on selvitetty sedimenttien kuiva-ainepitoisuuksia ja hehkutushäviöitä Näsijärvellä ja Pyhäjärvellä (Taulukko 3.1.). Näsijärveltä Lielahdesta, Pyhäjärveltä Pyynikinsaaresta ja Pyhäjärveltä Naistenmatkasta otetuissa sedimenttinäytteissä kuiva-ainepitoisuus kasvaa joitakin prosentteja syvemmälle mentäessä ensimmäisten viiden senttimetrin syvyydellä sedimentin pinnasta. Kuiva-ainepitoisuuden tavoin sedimenttinäytteiden hehkutushäviö kasvaa syvemmälle mentäessä, joskin Naistenmatkan näytteessä se pysyy samana.

**Taulukko 3.1.** Tampereen seudun yhteistarkkailussa mitatut kuiva-ainepitoisuudet ja hehkutushäviöt Näsijärven ja Pyhäjärven sedimenteissä (Valkama, 2007)

	Syvyys [cm]	Kuiva-ainepitoisuus [%]	Hehkutushäviö [%]
<b>Lielähti</b>	0-2	6	26
	2-5	10	28
<b>Pyynikinsaari</b>	0-2	12	14
	2-5	19	15
<b>Naistenmatka</b>	0-2	15	8
	2-5	26	8

Sedimentin laatua ja rakennetta voidaan arvioida kuiva-ainepitoisuuden ja hehkutushäviön avulla. Pienestä kuiva-ainepitoisuudesta ja suuresta hehkutushäviöstä voidaan päätellä sedimentin sisältävän enemmän orgaanista ainetta ja vähemmän kivennäisainesta. (Valkama, 2007) Edellä mainitut pisteet ovat mukana myös tässä työssä.

### 3.2. Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytyminen sedimenteissä

Vesifaasista orgaaniset tinayhdisteet, varsinkin triorganotinat, kiinnittyvät nopeasti sedimenttiin, jossa niiden pitoisuudet ovat huomattavasti suuremmat kuin vesifaasissa (Gadd, 2000; Antizar-Ladislao, 2008; Kotrikla, 2009). Ma et al. (2000) esittävät tämän tapahtuvan TBT:llä siten, että TBT jakautuu ensin nopeasti huokosveteen ja siirtyy siitä sedimenttiin. Sarradina et al. (1995) mukaan vesi-sedimentti -jakaantumiskertoimet vaihtelevat yleensä 1000:nen ja 5000:nen välillä. Jakaantumiskerrointa  $K_p$  voidaan käyttää tutkittaessa liuenneen ja sedimenttiin sorboituneen pitoisuuden suhdetta ja se voidaan laskea yhtälön (4) avulla.

$$q = K_p \cdot C_w, \quad (4)$$

missä  $q$  tarkoittaa kemikaalin sedimenttiin sorboituneen faasin pitoisuutta (mol/kg),  $K_p$  tarkoittaa jakaantumiskerrointa ( $m^3/kg$ ) ja  $C_w$  tarkoittaa kemikaalin liuenneen faasin pitoisuutta vedessä (mol/ $m^3$ ). (Watanabe et al., 1995)

Butyyliitinojen affiniteetti sedimenttiin laskee sen mukaan, mitä vähemmän niissä on butyyliiryhmiä. TBT:llä on suurempi affiniteetti kuin DBT:llä, jolla puolestaan on suurempi affiniteetti kuin MBT:llä. (Berto et al., 2007; Antizar-Ladislao, 2008) Butyyliitinoilla on sitä pienempi vesiliukoisuus, mitä enemmän niissä on butyyliiryhmiä, joten DBT ja MBT liukenevat TBT:tä helpommin sedimentistä takaisin vesifaasiin (Berto et al., 2007). Sedimenttiin sitoutumisen voimakkuus ja tapa trifenyylitinalla riippuu siitä, missä muodossa yhdiste on. Trifenyylitinan hydroksidimuoto sitoutuu sedimenttiin muita muotoja voimakkaammin muodostettuaan sähköisesti varautuneen kationin. (Ympäristöministeriö, 2007)

#### 3.2.1. Orgaanisten tinayhdisteiden ja veden ominaisuuksien vaikutus orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymiseen

TBT:n ominaisuudet, kuten alhainen liukoisuus, suuri tiheys ja suuri  $\log K_{ow}$ :n arvo, aiheuttavat nopean kiinnittymisen sedimentteihin (Antizar-Ladislao, 2008). Sedimenttien lisäksi TBT voi suuren  $\log K_{ow}$ :nsä ansiosta kiinnittyä myös eliöstöön, suspendoituneisiin partikkeleihin tai liuenneeseen orgaaniseen ainekseen (Wade et al., 2004). Luonnollisissa makeissa vesissä on partikkelimaisia ja liuenneita orgaanisia komponentteja, kuten humus- ja fulvohappoja, joiden kanssa orgaaniset tinayhdisteet vuorovaikuttavat ja muodostavat komplekseja (Hoch & Schwesig, 2004). Berg et al. (2001) tutkivat makean veden sedimenttejä ja huomasivat triorganotinojen assosioituvan humushappoihin voimakkaasti muodostamalla komplekseja happiligandien kanssa.

Hoch ja Schwesig (2004) tutkivat TBT:n jakaantumista vesiympäristössä. Heidän mukaansa useat tekijät, kuten suolaisuus, pH, sedimentin savipitoisuus ja kiinteän aineksen suhde nesteeseen, vaikuttavat TBT:n adsorboitumiseen sedimenttiin. Suolainen vesi sisältää ioneja, jotka kilpailevat sedimenttiin sitoutumisesta TBT:n kanssa (Behra et al., 2003). Mitä suolaisempaa vesi on, sitä enemmän siinä on kilpailevia kationeja (Ma et al., 2000). Ma et al. (2000) tutkimuksessa ei kuitenkaan havaittu 0–35‰ välillä olevan suolaisuuden vaikuttavan TBT:n sedimenttiin adsorboitumiseen. Heidän mukaansa yksin suolaisuus ei laske TBT:n adsorptiota, vaan myös pH:n vaikutus tulee huomioida (Ma et al., 2000). pH:n vaikutus näkyy sekä vesifaasissa olevan TBT:n esiintymismuodoissa että sedimentin pinnan ominaisuuksissa. Savisedimentteihin eniten TBT:tä on todettu adsorboituvan pH:n ollessa kuudesta seitsemään eli lähellä TBT:n  $pK_a$ :n arvoa ja veden suolaisuuden ollessa 0 ‰. pH:n ollessa lähellä  $pK_a$ :n arvoa vesifaasissa on eniten  $TBT^+$  ioneja ja sedimentin pinta on negatiivisesti varautunut. pH:n ollessa alle  $pK_a$ :n arvon TBT:n adsorptio sedimenttiin tapahtuu todennäköisesti kationinvaihto prosessien välityksellä. Alhaisessa pH:ssa savipintojen negatiivinen varaus pienenee ja siten myös TBT:n adsorptio vähenee. Adsorptiota saattaa myös vähentää  $TBT^+$ :n kilpailu  $H^+$ :n kanssa.  $pK_a$ :ta suuremmilla pH:n arvoilla TBT:n adsorptio tapahtuu sen hydrofobisuuden ajamana. Hydrofobiset vuorovaikutukset ovat heikompia kuin sähköiset vuorovaikutukset, joten TBT:n adsorptio sedimenttiin pienenee pH:n ollessa yli  $pK_a$ :n arvon, vaikka tällöin savisedimentin negatiivinen varaus kasvaa. Pienenevään adsorptioon vaikuttaa myös se, että korkeammilla pH:n arvoilla vesifaasissa esiintyy yhä enemmän neutraaleja TBT:n muotoja ja niitä herkemmin sedimenttiin kiinnittyvät kationiset metallit. (Hoch & Schwesig, 2004) Lisäksi TBT:n pitoisuus vaikuttaa sen sorptioon. Pitoisuuden ollessa yli 100 µM sedimentin pinta tulee hydrofobiseksi. Sedimentin pintaan muodostuu kerros TBT:stä, minkä jälkeen TBT:tä sorboituu siihen hydrofobisesti siten, että sen butyyliketjut ovat vuorovaikutuksessa ensimmäisessä kerroksessa olevan TBT:n butyyliketjujen kanssa. (Behra et al., 2003) TBT:n adsorboituminen sedimenttiin voi tapahtua kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa TBT jakautuu nopeasti sedimentin pinnassa oleviin helposti saavutettaviin kohtiin ja toisessa vaiheessa se kulkeutuu hitaasti sisäpuolella oleviin vaikeasti saavutettaviin kohtiin. (Ma et al., 2000)  $TPT^+$ :lla on trialkyyliitinoja alempi  $pK_a$ :n arvo, joten se muodostaa vahvempia komplekseja happiligandien kanssa. Siten sillä on kertaluokkaa suurempi affiniteetti sedimentteihin kuin trialkyyliitinoilla. (Berg et al., 2001) Boshle et al. (2004) mukaan yleisimmin triorganotinat vuorovaikuttavat negatiivisesti varautuneiden mineraalipintojen kanssa kationinvaihdon välityksellä.

### **3.2.2. Sedimentin laadun vaikutus orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymiseen**

Hoch ja Schwesig (2004) selvittivät laboratoriotutkimuksessaan myös erilaatuisten sedimenttien vaikutusta TBT:n adsorptioon. Tutkimuksessa mukana olleista kolmesta



sedimenttilajista suurimman sorptiokertoimen he saivat montmorilloniitille, toiseksi suurimman kaoliniitille ja pienimmän kvartsille. Savimineraaleilla, kuten montmorilloniitilla ja kaoliniitilla, on suuri ominaispinta-ala ja ne ovat reaktiivisia, joten savipitoisuus vaikuttaa sorptioon positiivisesti. Savimineraalien pinnat ovat negatiivisesti varautuneita ja niillä on deprotonoituja hydroksyyli ryhmiä, minkä takia hydrofobiset ja sähköiset vuorovaikutukset savisedimenttien ja TBT:n välillä ovat erittäin merkittäviä TBT:n jakautumisessa vesiympäristössä. Saven tyyppi ei kuitenkaan ole ainoa vaikuttava asia adsorptiossa, vaan vaihdettavissa olevilla kationeilla on TBT:n sorptiossa suuri merkitys. (Hoch & Schwesig, 2004) Myös TPT adsorboituu nopeasti savimineraaleihin (Tremolada et al., 2009). Kuitenkin sedimentin ollessa montmorilloniittia TBT ei suuren molekyylikokonsa ( $374 \text{ \AA}^3$ ) takia sovi partikkelikerrosten välisiin tiloihin. Toisaalta mineraalien pinta-ala huomioon ottaen lasketut sorptiokertoimet tuottivat päinvastaisen tuloksen. Tällöin kvartsi sai suuren arvon suhteellisesti pienen ominaispinta-alansa vuoksi. (Hoch & Schwesig, 2004) Behra et al. (2003) saamat tulokset poikkeavat Hochin ja Schwesigin saamista tuloksista. Heidän mukaansa TBT:n affiniteetti sedimenttiin, riippuen sedimentin laadusta, kasvaa järjestyksessä kaoliniitti, luonnon hiekka, kvartsi. Tällaista TBT:n sorptiokäyttäytymistä kuvaamaan sopii Langmuirin isotermi. TBT:n konsentraation ollessa alle  $40 \text{ \mu M}$ , isotermin tyyppi riippuu adsorptentista. Luonnon hiekalle se on s-kirjaimen mallinen, kvartsille suora viiva ja kaoliniitille Langmuir-tyyppinen. Lisäksi savimineraalien tapauksessa TBT:n affiniteetti on suurempi kaoliniittiin kuin montmorilloniittiin tai illiittiin. (Behra et al., 2003)

Myös orgaanisen hiilen merkitystä sedimenteissä orgaanisten tinayhdisteiden adsorption kannalta on pohdittu useissa tutkimuksissa, kuten Ansari et al., 1998; Pereira et al., 1999; Berg et al., 2001; Behra et al., 2003; Hoch & Schwesig, 2004; Boshle et al., 2004; Berto et al., 2007. Orgaanisten tinayhdisteiden adsorptiossa sedimenttiin orgaanisen aineen partikkeleiden (POM) on tutkittu toimivan tärkeimpänä adsorptenttina. Merkittävin tapa, jolla organotinat adsorboituvat sedimentteihin, on kompleksien muodostuminen tina-atomien ja orgaanisen aineen partikkeleissa olevien happiligandien eli karboksylaatti- ja fenolaattiligandien välille. Vesiympäristössä polaariset POM-ligandit ovat hydrofobisia kohteita helpommin saatavilla, mikä selittää nopean adsorption. Sorptiolla mineraaleihin, esimerkiksi savimineraaleihin, on huomattavasti vähemmän merkitystä varsinkin sedimenteissä, jotka sisältävät enemmän kuin 0,5 % orgaanista hiiltä. Sekä butyyli- että fenyyli-tinoina orgaanisen hiilen suhteen lasketut sedimentti-vesi -jakaantumiskertoimet,  $\log D_{oc}$ , ovat välillä 4,7–6,1. Di- ja mono-organotinoille kertoimet ovat hieman matalammat.  $D_{oc}$  voidaan laskea yhtälön (5) esittämällä tavalla.

$$D_{oc} = \alpha_{TOT^+} \cdot D_{oc}^{TOT^+} + (1 - \alpha_{TOT^+}) \cdot D_{oc}^{TOTOH} \quad (5)$$

Yhtälössä (5)  $D_{oc}^{TOT^+}$  ja  $D_{oc}^{TOTOH}$  ovat NOM-vesi -jakaantumiskertoimia  $TOT^+$ :lle ja  $TOTOH$ :lle tietyssä pH:ssa ja  $\alpha_{TOT^+}$  on  $TOT$ :n osuus kationisessa muodossa. NOM eli

natural organic matter tarkoittaa luonnollista orgaanista ainetta.  $\alpha_{TOT+}$  saadaan laskettua yhtälön (6) mukaisesti.

$$\alpha_{TOT+} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}}, \quad (6)$$

missä  $pK_a$  on yhdisteen happovakio. (Berg et al., 2001) Pereira et al. (1999) ja Berto et al. (2007) ovat todenneet orgaanisen hiilen vaikuttavan positiivisesti butyyliinien, etenkin TBT:n, sorptioon. Orgaaniseen hiileen sitoutumisessa vaikuttavat lipofiiliset butyyliiryhmät eli TBT:n hydrofobinen luonne (Pereira et al., 1999; Berto et al., 2007). TBT:n adsorption kannalta tärkeä hiili voi sedimentissä olla joko POM:na tai orgaanisena aineena, joka on adsorboitunut mineraalipartikkeleihin (AOM) (Hoch & Schwesig, 2004). Boshle et al. (2004) ovat myös löytäneet positiivisen korrelaation orgaanisen hiilen ja TBT:n sedimenttiin adsorboitumisen välillä. He kuitenkin mainitsevat, että positiivista korrelaatiota ei ole löytynyt kaikista tutkituista kohteista (Boshle et al., 2004). Korrelaatio TBT:n ja orgaanisen hiilen välillä voi olla jopa negatiivinen (Behra et al., 2003). Samoin sedimenttien orgaanisen hiilen ja sedimenttien huokosvedessä olevien organotinayhdisteiden välille ei ole löydetty merkittävää yhteyttä (Ansari et al., 1998). TBT:n adsorptiokäyttäytymistä orgaanisen hiilen läsnä ollessa voidaan selittää TBT:n duaalisen käyttäytymisen avulla. TBT:n käyttäytyminen riippuu sen konsentraatiosta. TBT:n pitoisuuden ollessa suuri, sorptio tapahtuu hydrofobisten vuorovaikutusten ansiosta ja korreloi positiivisesti orgaanisen hiilen sekä saven ja siltin kanssa. Pienillä TBT:n pitoisuuksilla sorptiossa vaikuttaa merkittävimmin kationinvaihto, jolloin sedimentin orgaaninen hiili ei juuri vaikuta prosessiin. (Behra et al., 2003) Orgaaniset ainekset ovat monimutkaisia ja niiden rakenne vaihtelee, niillä on erilaiset molekyylipainot sekä polaarisuus ja aromaattisuus, mikä osaltaan tekee vaikeaksi ennustaa niiden vaikutusta organotinojen adsorptioon (Hoch & Schwesig, 2004).

### 3.2.3. Orgaanisten tinayhdisteiden vapautuminen sedimentistä

Vaikka pysyvät orgaaniset tinayhdisteet kerääntyvät sedimentteihin ja sedimenttejä pidetään niille nieluna, niitä myös vapautuu sedimenteistä desorptiolla vesifaasiin tai huokosveteen (Wade et al., 2004; Antizar-Ladislao, 2008). Erityisesti merkitystä on triorganotinojen desorptiolla takaisin vesifaasiin, sillä ne ovat myrkyllisiä jo muutamien nanogrammojen litrassa pitoisuuksissa (Berg et al., 2001). Kuten TBT:n sorptioon, myös desorptioon vaikuttavat veden pH ja suolaisuus (Antizar-Ladislao, 2008). Vähäisintä TBT:n desorptio on makeassa vedessä (Eggleton & Thomas, 2004). Desorptiokäyttäytyminen riippuu orgaanisen tinayhdisteen laadusta. Esimerkiksi DBT desorboituu sedimentistä TBT:tä helpommin, mikä johtuu mahdollisesti siitä, että se on vesiliukoisempi yhdiste. (Berto et al., 2007) TBT:n desorptio sedimentistä voi tapahtua

kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa TBT vapautuu ulkoisista sitoutumispaikoista, jolloin reaktionopeus on suuri. Toisessa vaiheessa TBT vapautuu sisäisistä sitoutumispaikoista pienemmällä reaktionopeudella. (Ma et al., 2000; Wade et al., 2003) Koska organotinoilla on pitkä hajoamisaika, niitä voi vapautua sedimenteistä pitkällä aikavälillä (Cao et al., 2009).

Luonnollisen desorption lisäksi orgaaniset tinayhdisteet voivat lähteä liikkeelle sedimenteistä veden pyörteilyn, veden virtausten, myrskyn tai ihmisen toiminnan, kuten ruoppauksen, kalastuksen tai rakentamisen takia (Rüdel, 2003; Eggleton & Thomas, 2004; Kotrikla, 2009). Ruoppauksessa syntyy veteen sameutta ja siten haitta-aineiden pitoisuus vedessä kasvaa. Sameus säilyy vedessä jonkin aikaa ruoppauksen loputtua. Ruoppauksen vaikutus näkyy myös ruopatun sedimentin mahdollisesti vesistöissä sijaitsevalla läjitysalueella. Sedimentistä saattaa jäädä veteen kemikaalia tai sitä voi liueta sedimentistä veden liikkeiden vaikutuksesta varsinkin matalilla vesialueilla. Myös ruoppaustekniikalla on vaikutusta yhdisteiden desorptioon. Kun esimerkiksi sedimenttiin lisätään vettä, jotta se saadaan nostettua hydraulisesti paikaltaan, yhdisteitä voi vapautua huomattavia määriä. Kun sedimenttiä häiritään, sen kemialliset olosuhteet, esimerkiksi happipitoisuus, saattavat muuttua, mikä voi aiheuttaa orgaanisten tinayhdisteiden desorption. Kun hapettomiin sedimentteihin tulee liuennutta happea, niiden redox-potentiaali nousee. Samalla mikrobien toiminta lisääntyy ja pH laskee. Esimerkiksi TBT:n desorptio tapahtuu helpommin, kun pH laskee alle kuuden tai nousee yli seitsemän. (Eggleton & Thomas, 2004)

Sedimenttien pinnalla tai pinnan läheisyydessä elävät eliöt vaikuttavat orgaanisten tinayhdisteiden vapautumiseen sedimenteistä. Eliöt voivat aiheuttaa tinayhdisteiden siirtymistä veteen bioturbaation tai biohuuhtelun (bioirrigation) välityksellä. Bioturbaatio ja biohuuhtelu tarkoittavat elävien organismien sedimentille aiheuttamia häiriöitä. Bioturbaatio vaikuttaa vain sedimentin ylimmissä osissa muutaman senttimetrin syvyyteen saakka ja aiheutuu sedimenttiin kaivautuvien eliöiden toiminnasta niiden sekoittaessa sedimenttiä. Biohuuhtelun vaikutus ulottuu noin 50 cm:n syvyyteen sedimentissä, mutta heikkenee syvemmälle mentäessä. Biohuuhtelu on advektiivinen prosessi, jossa pumppaavat organismit siirtävät vettä sedimentin huokosten ja sedimentin pinnan yläpuolisen vesikerroksen välillä. (Hamer & Karius, 2005) Eliöiden sedimentille aiheuttamat häiriöt voivat nostaa happipitoisuutta sedimentissä (Eggleton & Thomas, 2004).

Sedimentin ominaisuudet vaikuttavat osaltaan orgaanisten tinayhdisteiden desorptioon. Orgaaniset tinayhdisteet vapautuvat nopeimmin sedimenteistä, joilla on suuri huokoisuus. Esimerkiksi huokoisuuden ollessa  $e=0,95$ , puoliintumisaika yhdisteiden vapautumiselle on yhtä pitkä tai pienempi kuin puoliintumisaika yhdisteen hajoamiselle. Samalla syvyydellä ja huokoisuudella  $e=0,85$  puoliintumisaika vapautumiselle on hajoamiseen kestävä puoliintumisaikaa pidempi. (Watanabe et al., 1995) Orgaanisten tinayhdisteiden remobilisaatiolla on merkitystä niiden liikkuvuuden ja jakaantumisen kannalta varsinkin alueilla, joilla on muuttuvat olosuhteet (Rüdel, 2003). Jos sedimenttejä ei häiritä, orgaanisten tinayhdisteiden diffuusio syvemmältä

sedimentistä kohti sedimentin pintakerrosta on hidasta johtuen orgaanisten tinayhdisteiden suurista  $D_{oc}$ :n arvoista. Tämän takia voidaan olettaa, etteivät ne liukene suurissa määrin takaisin vesifaasiin, ellei sedimenttiä häiritä. (Berg et al., 2001) Jos veteen ei enää pääse organotinoja, pilaantunut sedimentti peittyy aikaa myöden puhtaalla sedimentoituvalla materiaalilla, jolloin organotinoiden diffuusio sedimentistä takaisin vesifaasiin estyy. Peitettäessä pilaantunut sedimentti hiekalla, 50 cm kerros hiekkaa riittää vähentämään diffuusiota. (Hamer & Karius, 2005)

Orgaanisten tinayhdisteiden kulkeutumista sedimenteissä voidaan kuvata useilla yhtälöillä. Diffuusion avulla voidaan kuvata yhdisteiden liikettä huokosvedessä, mutta varsinkin lähellä sedimentin ja veden rajapintaa sitä häiritsevät muun muassa veden virtaukset ja bioturbaatio. Yhdisteiden liikkumista veden ja sedimentin rajalla sopii kuvaamaan kalvomalli, joka on esitetty yhtälössä (7).

$$(flux) = \beta \cdot (C_p - C_w), \quad (7)$$

missä (flux) tarkoittaa kemikaalin virtaa pinnan halki ( $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$ ),  $\beta$  tarkoittaa massansiirtokerrointa ( $\text{m/s}$ ),  $C_p$  tarkoittaa kemikaalin liuenneen faasin pitoisuutta sedimentissä ja  $C_w$  tarkoittaa kemikaalin liuenneen faasin pitoisuutta vedessä ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ). Tämän mallin mukaisesti yhdisteen pitoisuus vedessä riippuu sen virrasta veden ja sedimentin rajapinnan läpi ja on suhteessa yhdisteen konsentraatioeroon vedessä ja sedimentissä. (Watanabe et al., 1995) Hamerin ja Kariuksen (2005) mukaan TBT liikkuu sedimentin ja veden rajapinnassa diffuusiolla konsentraatioerojen ajamana ja liikettä voidaan kuvata Fickin ensimmäisen ja toisen diffuusiolain avulla. Diffuusiolaissa otetaan huomioon sedimentin huokoisuus ja diffuusiokerroin. Lisäksi diffuusio riippuu merkittävästi dynaamisesta viskositeetista, johon puolestaan vaikuttavat paine, suolaisuus ja lämpötila. Diffuusio on orgaanisten tinayhdisteiden sedimentistä vapautumisessa merkittävämpi prosessi kuin bioturbaatio, mutta kuitenkin lähes merkityksetön biohuuhteluun verrattuna. Biohuuhtelulla on suurin merkitys TBT:n vapautumiseen ensimmäisten vuosikymmenien aikana, mutta pitkällä aikavälillä sitäkin merkittävämpi on sedimentin huokoisuus, joka ajan myötä pienenee konsolidaation vaikutuksesta. Tämä johtuu siitä, että sedimentin huokoisuuden pienentyessä TBT:n määrä tilavuuteen nähden kasvaa. Tällöin TBT:n vapautuminen sedimentistä lisääntyisi, ellei pilaantuneen sedimentin päälle sedimentoituisi jatkuvasti lisää materiaalia. (Hamer & Karius, 2005)

### 3.3. Sedimenttien käsittelymahdollisuudet ja laatuksiteerit

Orgaanisilla tinayhdisteillä pilaantuneiden sedimenttien kunnostamiseen tai haitattomammaksi tekemiseen on olemassa monia eri keinoja. Käsittelymenetelmät voidaan jakaa käsittelypaikan mukaan *in situ*-, *on-site*- ja *off-site* -menetelmiin. *In situ* -menetelmissä sedimentti käsitellään alkuperäisellä paikallaan. *On-site* -menetelmissä

sedimentti käsitellään kohteessa tai sen välittömässä läheisyydessä ja *off-site* -menetelmissä sedimentti kuljetetaan kohteen ulkopuolelle käsiteltäväksi. (Vahanne & Vestola, 2007)

Asettamalla alueellisia käyttörajoituksia voidaan estää tai ainakin vähentää orgaanisten tinayhdisteiden leviämistä sedimenteistä. Käyttörajoituksia voivat olla esimerkiksi sedimenttien ruoppaamisen, alueen kalojen syömisen ja muun virkistyskäytön rajoittaminen sekä nopeusrajoitukset ja liikkumiskiellot veneille. Pilaantuneet sedimentit voidaan peittää jäljittelemällä luonnollista sedimentaatiota, jolloin voidaan estää orgaanisten tinayhdisteiden leviäminen sekä se, etteivät ne ole vesieliöiden saatavilla. Sedimenttien peittämisessä käytetään muun muassa geotekstiilejä ja puhtaita ruoppausmassoja. Peittämisessä on otettava huomioon, että menetelmä on toteutettavissa vain akkumulaatiopohjilla. Peittämisen on pitkäaikaisten kokemusten perusteella todettu olevan kustannustehokas ratkaisu, joka toimii pitkän aikaa. Orgaanisia tinayhdisteitä sisältävät sedimentit peittyvät ajan myötä puhtailla sedimenteillä myös luonnollisen sedimentaation seurauksena. Tämä ilmiö kuuluu biologisten ja kemiallisten reaktioiden sekä sedimenttien laimenemisen ohella monitoroidun luontaisen puhdistumisen prosesseihin. Monitoroidussa luontaisessa puhdistumisessa oletetaan edellä mainituilla prosesseilla olevan kyky hävittää orgaanisia tinayhdisteitä ja vähentää niistä aiheutuvia haittoja terveydelle ja ympäristölle. Tällä tavalla tapahtuva sedimenttien puhdistuminen edellyttää pitkäaikaista seuranta, sillä prosessit tapahtuvat hitaasti. (Ympäristöministeriö, 2007)

Käsiteltäessä sedimenttejä *in situ* -menetelmillä, niihin voidaan injektoida kemikaaleja tai bakteereita, joiden avulla saadaan parannettua orgaanisten tinayhdisteiden hajoamista tai sitoutumista. Näin saadaan muutettua orgaanisten tinayhdisteiden ominaisuuksia, kuten myrkyllisyyttä. Stabiloinnissa sedimentti kiinteytyy fysikaalisesti ja haitallisten aineiden liikkuminen ja leviäminen ympäristöön estyvät. *In situ* -käsittelyssä on kuitenkin joitakin ongelmia. Orgaaniset tinayhdisteet voivat olla epätasaisesti jakautuneina sedimenttiin, mikä vaikeuttaa käsittelyn tehokkuuden arviointia ja prosessin hallintaa. Lisäksi prosessin toimivuus riippuu sedimentin fysikaalisista ominaisuuksista. Puhdistuksen yhteydessä käytettyjä kemikaaleja liukenee ympäristöön myös puhdistettavan kohteen ulkopuolelle. (Ympäristöministeriö, 2007)

*On-site*- tai *off-site* -käsittelyä varten sedimentit voidaan poistaa vesistön pohjasta ruoppauksella. Ruoppausta voidaan käyttää myös jo käsiteltyjen sedimenttien poistamiseen. Ruopattaessa orgaaniset tinayhdisteet saattavat kuitenkin levitä, sillä ne ovat sedimentin hienojakoisessa fraktiossa, jota suspendoituu esimerkiksi ruoppauskauhan osuessa pohjaan, irrotettaessa maa-ainesta ja nostettaessa ruoppauskauhaa pintaan. (Ympäristöministeriö, 2007)

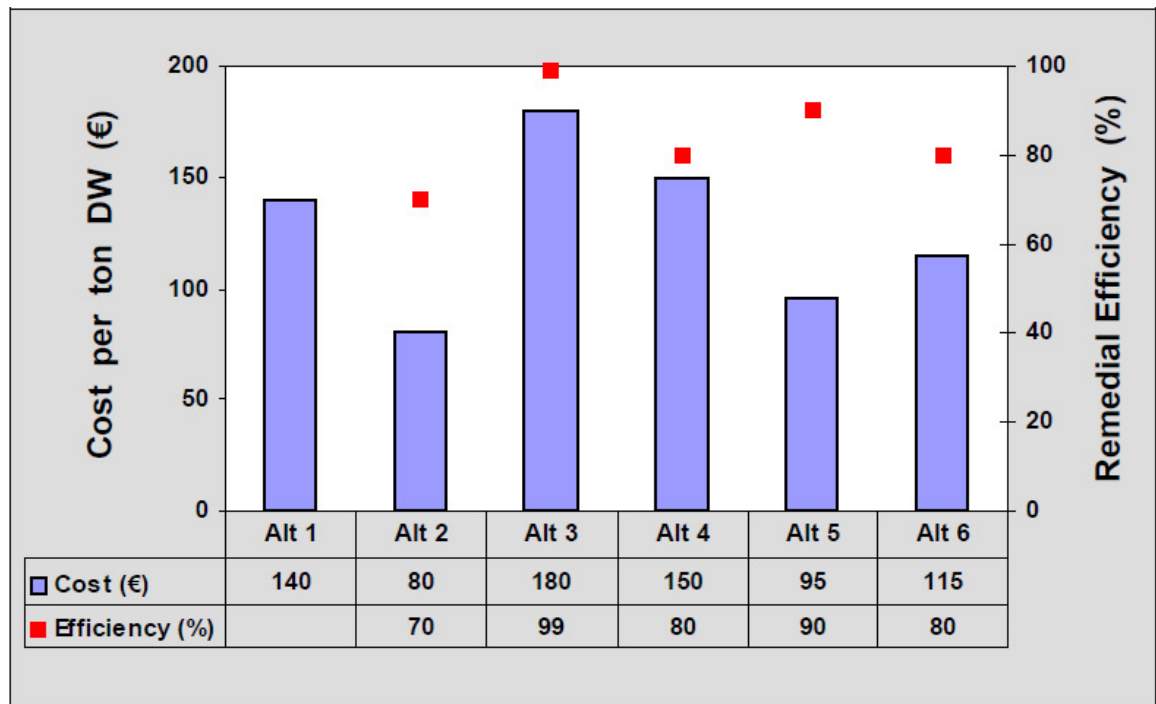
### 3.3.1. Tutkimuksia orgaanisilla tinayhdisteillä pilaantuneiden sedimenttien remediaatiosta

Orgaanisilla tinayhdisteillä pilaantuneiden sedimenttien remediaatio voidaan aloittaa ruoppaamalla sedimentti. Ruoppauksen jälkeen pilaantunut sedimentti on mahdollista erottaa pilaantumattomasta erilaisilla fysikaalisilla tai kemiallisilla menetelmillä, sillä yleensä orgaaniset tinayhdisteet ovat kiinnittyneet kevyeen orgaaniseen ainekseen. Erotuksessa voidaan käyttää esimerkiksi hydrosyklonia. Teoriassa TBT voidaan myös pestä pois sedimentistä nostamalla pH:ta esimerkiksi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :lla tai  $\text{CaCO}_3$ :lla. (TBT-Clean, 2003) Reed et al. (2002) tekivät kokeita, joissa he erottelivat TBT:tä sisältävien maalien hiukkasilla pilaantunutta sedimenttiä. Hydrosyklonin ja vaahdotuksen avulla he saivat erotettua sedimentistä raskaan ja kevyen fraktion, jossa oli suurin osa maalihiukkasista. Näin saatiin vähennettyä jatkokäsittelyä tarvitsevaa pilaantunutta osaa sedimentistä 60–70:llä prosentilla. (Reed et al., 2002)

Saeki et al. (2007) tutkivat orgaanisilla tinayhdisteillä pilaantuneiden sedimenttinäytteiden avulla mahdollisia käsittelymenetelmiä sedimentin puhdistamiseksi. He selvittivät, miten orgaanisten tinayhdisteiden hajoamiseen vaikuttavat eri olosuhteet. Testattavia olosuhteita olivat valo (UV-valo, auringon valo ja pimeys) ja kosteus (kosteus, kuiva sekä kostean ja kuivan vuorottelu). Heidän mukaansa TBT:n ja DBT:n pitoisuuksia sedimentissä voidaan vähentää kuivattamalla ja kastelemalla sedimenttiä vuoronperään, sillä silloin orgaanisia tinayhdisteitä hajottavien mikrobien aktiivisuus kasvaa. Myös lämmitys sedimentin kuivaamisen yhteydessä saattaa vaikuttaa hajoamiseen positiivisesti, mutta valo-olosuhteilla ei todettu olevan vaikutusta. (Saeki et al., 2007) Brandsch et al. (2001) tekivät laboratoriokokeita ja kenttäkokeita tutkiakseen TBT:n hajoamista sijoitettaessa pilaantunut sedimentti maalle. Laboratoriokokeilla he saivat selville TBT:n hajoavan aerobisissa olosuhteissa nopeammin kuin anaerobisissa olosuhteissa. Lämpötilan nostaminen 5–55 °C:een välillä nopeutti hajoamista. Kenttäkokeilla he selvittivät TBT:n alkavan hajota maalle läjitetyn sedimentin kuivuttua. Kun läjitetyn sedimentin annettiin olla koskemattomana, TBT hajosi 10 % vuosinopeudella. Käännettäessä läjää hajoaminen nopeutui siten, että 10 kuukaudessa TBT:stä oli hajonnut 30 %. Heidän mukaansa läjitettäessä sedimenttiä maalle TBT:tä ei levinnyt ympäristöön. Menetelmän hyvänä puolena ovat sen pienet kustannukset. (Brandsch et al., 2001) Novak ja Trapp (2005) selvittivät mahdollisuuksia kasvattaa eri kasveja orgaanisia tinayhdisteitä sisältävässä maalle läjitetyssä suolaisen vesistön sedimentissä. Ennen kasvien istuttamista sedimentti kuivatettiin altaassa. Kuivatus ja kasvien kasvattaminen aiheuttivat TBT:n poistumista sedimentistä. Järkevässä ajassa TBT:tä ei kuitenkaan poistunut niin paljoa, että sedimentti olisi ollut kelvollista mereen läjitettäväksi. Kasvien osalta TBT:n vähentymisen uskottiin johtuvan siitä, että kasvit poistavat sedimentistä vettä, jolloin sedimenttiin tulee happea. Testatuista kasvilajeista parhaiten hyödynnettäväksi osoittautui ohra, johon ei juurikaan kerääntynyt TBT:tä. (Novak & Trapp, 2005)

Stichnothe et al. (2001) tutkivat TBT:tä sisältävän sedimentin käsittelyä elektrokemiallisesti. Heidän mukaansa sedimentistä irrotettavissa oleva osa butyyliinasta saadaan poistettua ioninvaihdon avulla ja sitten tuhottua vesifaasista elektrolyysillä. Heidän tutkimuksessaan oli mukana kaksi erilaista menetelmää; suspendoituneen sedimentin liete-elektrolyysi ja elektrolyysi, jota edelsi uutto kolonnissa. Näistä menetelmistä ensin mainittu osoittautui tehokkaammaksi. Sekä TBT:tä että DBT:tä saatiin hajotettua hapettavissa ja pelkistävissä olosuhteissa. (Stichnothe et al., 2001) TBT:tä sisältävien sedimenttien elektrokemiallista käsittelyä on kokeiltu myös pilot-kokeilla (Stichnothe et al., 2005). Stichnothe et al. (2005) selvittivät sedimentin elektrokemiallisen käsittelyn käyttökelpoisuutta kustannusten kannalta. Tässäkin tutkimuksessa TBT:n ja DBT:n todettiin hajoavan oksidatiivisessa elektrokemiallisessa käsittelyssä. Lopputuloksen todettiin riippuvan sedimentin laadusta sekä siitä, miten yhdisteet ovat siihen sitoutuneet. Kustannusten kannalta (n. 13–31 euroa/m<sup>3</sup>) menetelmä todettiin käyttökelpoiseksi. (Stichnothe et al., 2005) Myös höyrytislausta on tutkittu vaihtoehtona TBT:n poistamiseen sedimenteistä (Eschenbach et al., 2001). Eschenbach et al. (2001) mukaan muuttamalla lämpötilaa ja painetta saadaan TBT irtoamaan sedimentistä ja höyrystymään veden kanssa. Tällä menetelmällä TBT:stä saatiin poistettua yli 98 % ja DBT:stä yli 81 %. (Eschenbach et al., 2001) Mostofizadeh (2001) selvitti sekä laboratorio- että pilot-kokeilla ruopatussa sedimentissä olevien tributyyliinayhdisteiden hajottamista painetermolyysillä. Painetermolyysissä ruopattu sedimentti kuumennetaan ja annetaan olla samassa lämpötilassa tietyn ajan. Samalla paine pidetään korkeana, jotta vesi ei haihtuisi sedimentistä. Prosessissa TBT, DBT ja MBT hajoavat siten, että niistä poistuu butyyliiryhmiä. Optimaalisimmaksi lämpötilaksi ja ajaksi kokeissa saatiin 230 °C ja 2 tuntia. Menetelmän kustannusten arvioitiin olevan 11,5 ja 15 euron/Mg välillä. (Mostofizadeh, 2001)

Belgiassa on toteutettu Euroopan komission rahoittama TBT Clean-projekti, jossa muun muassa selvitettiin laboratorio- ja pilot-kokeilla erilaisten remediaatiomenetelmien toimivuutta ja kannattavuutta poistettaessa TBT:tä sedimentistä. Tuloksista laadittiin kuvaaja (kuva 3.2.), jossa on vertailtu kuuden eri menetelmän hyödynnettävyyttä tehokkuuden ja kustannusten kannalta (TBT Clean). Vertailussa olivat mukana seuraavat vaihtoehdot: vedenpoisto ja hävittäminen (Alt 1), allas ja bioremediaatio (Alt 2), vedenpoisto ja terminen käsittely (Alt 3), hydrosykloni, mekaaninen pesu ja terminen käsittely (Alt 4), kemiallinen hapetus ja vedenpoisto (Alt 5) sekä elektrokemiallinen hapetus ja vedenpoisto (Alt 6).



**Kuva 3.2.** TBT Clean projektissa tehty remediaatiomenetelmien vertailu (TBT Clean)

Kuvasta 3.2. nähdään, että kustannuksiltaan edullisinta oli sedimentin läjittäminen altaaseen ja bioremediaatio. Tehokkain puolestaan oli huomattavasti kalliimpi vaihtoehto; vedenpoisto ja terminen käsittely. Elektrokemiallinen hapetus ja vedenpoisto todettiin epäkäytännölliseksi menetelmäksi, sillä käsittelyssä syntyi suuria pitoisuuksia kloorattuja orgaanisia yhdisteitä. Kemiallisessa hapetuksessa ja vedenpoistossa haittapuoleksi todettiin laitosmittakaavassa tarvittavien hapetinten suuri määrä. Muut menetelmät osoittautuivat käyttökelpoisiksi, mutta menetelmillä saavutettavien tulosten tehokkuuteen vaikuttavat käsiteltävän sedimentin ominaisuudet. (TBT Clean)

### 3.3.2. Suomen oloihin soveltuvat käsittelymenetelmät

Valtion tekninen tutkimuskeskus (VTT) on julkaissut menettelytapaohjeen organotinapitoisten sedimenttien ruoppauksesta ja käsittelystä (Vahanne & Vestola, 2007). Siinä on esitetty Suomen oloihin sopivat käsittelymenetelmät orgaanisia tinayhdisteitä sisältäville sedimenteille (taulukko 3.2.).



**Taulukko 3.2.** *Orgaanisia tinayhdisteitä sisältävien sedimenttien käsittelymenetelmiä (Vahanne & Vestola, 2007)*

Käsittelymenetelmä	Huomioitavia tekijöitä
<b>Meriympäristö</b>	
1. Läjittäminen mereen	Läjityskelpoisuus arvioidaan tapauskohtaisesti
1.1. Kaivettu tai louhittu sijoituspaikka	Virtaus-/sedimentaatio-olosuhteet
1.2. Luonnontilainen syväne	Virtaus-/sedimentaatio-olosuhteet
1.3. Tasaiselle pohjalle	Stabiliteettiongelmat, virtaus-/sedimentaatio-olosuhteet
2. peittäminen <i>in situ</i>	Virtaus-/sedimentaatio-olosuhteet, alueen käyttörajoitukset
3. Peittäminen <i>off site</i> mereen	Virtaus-/sedimentaatio-olosuhteet, haitta-ainepitoisuus
4. Eristetty rakenne	
<b>Rantavyöhyke</b>	
5. Läjittäminen altaaseen	Alueen käyttörajoitukset
6. Läjittäminen altaaseen ja peittäminen	Kantavuusongelmat
7. Stabilointi ja peittäminen/eristäminen	Stabilointiaineiden vaikutus haitta-aineiden liukoisuuteen
8. Geotuubi ja eristäminen/peittäminen	Ei suurille massamäärille, vesienhallinta huomioitava
<b>Maaympäristö</b>	
9. Läjittäminen maalle	Vesien hallinta huomioitava, alueen käyttörajoitukset
10. Läjittäminen maalle ja eristäminen	Vesien hallinta huomioitava, alueen käyttörajoitukset
11. Kaatopaikkasijoitus	Kaatopaikkakelpoisuus selvitettävä, vedenpoisto
12. Stabilointi ja peittäminen	Stabilointiaineiden vaikutus haitta-aineiden liukoisuuteen
13. Geotuubi ja eristäminen	Ei suurille massamäärille, vesienhallinta huomioitava
<b>Laitosympäristö</b>	
14. Termodesorptio	Ei suurille massamäärille, vedenpoisto
15. Pesu	Ei suurille massamäärille, karkean aineksen osuus oltava suuri

Taulukosta 3.2. nähdään meriympäristössä, rantavyöhykkeellä, maaympäristössä ja laitosympäristössä sovellettavia sedimenttien käsittelymenetelmiä sekä niitä hyödynnettäessä huomioon otettavia seikkoja. Taulukossa on mainittu sekä biologisia että kemiallisia/fysikaalisia menetelmiä.

### 3.3.3. Ruoppausta ja läjittämistä koskevat lait ja laatukriteerit

Ympäristöministeriön (2004) mukaan ruoppaus ja läjitys tarkoittavat massojen irrottamista vesistön pohjasta, sekä massojen nostamista, kuljettamista ja läjittämistä joko vesialueelle tai maa-alueelle. Ruoppauksesta ja sedimenttien läjityksestä aiheutuu pohjaeliöstön, vesikasvillisuuden ja kalaston vähenemistä, veden samenemista ja virtausmuutoksia. Ruoppaamisesta sisävesillä on tehtävä ilmoitus vesialueen omistajalle

tai yhteisalueen osakaskunnalle ja alueelliselle ympäristökeskukselle, jos ruopattava määrä on yli 100 m<sup>3</sup>. Ruoppaamisen luvantarpeesta on säädetty vesilaissa (264/1961). Lupa edellytetään, jos ruoppaamisesta aiheutuu vesistön sulkemis- tai muuttamiskieltojen vastainen seuraus. Lupa vaaditaan myös ruoppauksessa, josta voi aiheutua ympäristönsuojelulain (86/2000) mukaista pilaantumista vesialueella. Harkittaessa lupaa ruoppaukseen huomioidaan myös luonnonsuojelulaki (1096/1996) ja maankäyttö- ja rakennuslaki (132/1999) tarvittavilta osin. (Ympäristöministeriö, 2004)

Aina, kun ruoppausmassoja läjitetään hylkäämistarkoituksessa merialueelle, tarvitaan lupa, jonka myöntämisessä hyödynnetään vesilakia. Läjitettäessä ruoppausmassoja maalle lupatarpeesta päätetään ympäristönsuojelulain ja -asetuksen (169/2000) perusteella. Sijoitettaessa ruoppausmassoja kaatopaikalle tarvitaan ympäristölupa. Lisäksi seurataan kaatopaikkoja koskevaa valtioneuvoston päätöstä (861/1997). Joissain tapauksissa voidaan hyödyntää myös maankäyttö- ja rakennuslakia. Ruoppausmassojen läjityskelpoisuuden arvioinnissa voidaan hyödyntää laatukriteereitä, jotka voidaan ilmaista esimerkiksi haitta-aineiden pitoisuuksina sedimenteissä tai biologisina vaikutuksina. Ympäristöministeriön (2004) laatimassa sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohjeessa esitetään ohjeelliset laatukriteerit mereen tapahtuvalle ruoppausmassojen läjitykselle. Laatukriteereitä voidaan käyttää apuna läjityskelpoisuuden arvioinnissa paikalliset olosuhteet huomioon ottaen ja sitä voidaan hyödyntää myös sisävesillä. Ohje ei kuitenkaan suoraan sellaisenaan sovellu sisävesissä tapahtuvaan ruopattujen massojen läjittämiseen. (Ympäristöministeriö, 2004)

Sedimenttien läjityskelpoisuuden arviointia varten on esitetty haitta-aineille alempi taso (taso 1) ja ylempi taso (taso 2). Jos ruoppausmassan haitta-aineiden pitoisuudet alittavat alemman tason (tason 1) ja siitä aiheutuvia haittoja voidaan yleisesti pitää kemiallisen laadun puolesta ympäristölle merkityksettöminä, sitä kutsutaan haitattomaksi ruoppausmassaksi. Haitaton ruoppausmassa voidaan läjittää mereen. Mahdollisesti pilaantuneen ruoppausmassan haitta-ainepitoisuudet ovat alemman (taso 1) ja ylemmän (taso 2) tason välillä. Kun sedimentti on mahdollisesti pilaantunut, sen läjityskelpoisuus tulee arvioida tapauskohtaisesti. Haitta-ainepitoisuuksiltaan ylemmän tason (taso 2) ylittävää ruoppausmassaa pidetään pilaantuneena ruoppausmassana. Tällöin ruoppausmassaa ei pääsääntöisesti haitallisuutensa takia voida sijoittaa mereen. Poikkeuksena ovat kuitenkin tapaukset, joissa ruoppausmassan sijoittaminen maalle on mereen sijoittamista huonompi ratkaisu ympäristön kannalta. Laaditut laatukriteerit perustuvat muun muassa taustapitoisuuksiin ja kansainvälisiin toksisuus raja-arvoihin ja ne on esitetty normalisoiduille pitoisuuksille. Orgaanisista tinayhdisteistä laatukriteerit on esitetty vain TBT:lle ja ne ovat taulukon 3.3. mukaiset. (Ympäristöministeriö, 2004)

***Taulukko 3.3. Ruoppausmassojen laatukriteeri TBT:lle***

	Taso 1 [µg/kg kuiva-ainetta]	Taso 2 [µg/kg kuiva-ainetta]
TBT	3	200

## 4. ORGAANISET TINAYHDISTEET RAVINTOKETJUSSA

Ympäristöstä orgaaniset tinayhdisteet voivat siirtyä alueen eliöstöön. Vedessä oleva TBT adsorboituu helposti orgaaniseen ainekseen, kuten bakteereihin ja leviin. Selkärangattomat ja kalat saavat orgaanisia tinayhdisteitä suoraan vedestä ja sedimenteistä, esimerkiksi ihon tai hengityselinten kautta, sekä ravinnosta. Ravintoketjussa orgaaniset tinayhdisteet siirtyvät ravinnon mukana edelleen ylemmille tasoille, aina nisäkkäisiin asti. Koska orgaaniset tinayhdisteet akkumuloituvat ravintoketjussa, niitä voi päätyä myös ihmiseen, kun ravintona käytetään niitä sisältäviä kalatuotteita (Inadera & Shimomura, 2005).

Ravinnon välityksellä tapahtuva orgaanisten tinayhdisteiden kerääntyminen saattaa olla tärkeä akkumulaatioreitti, sillä korkeammalla ravintoketjussa olevilla organismeilla on todettu korkeampia orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia kuin ravintoketjussa alempana olevilla organismeilla. Korkealla ravintoketjussa olevilla organismeilla on myös todettu suurempia orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia, kuin mitä voitaisiin olettaa akkumuloituvan vain vedestä. (Antizar-Ladislao, 2008) Rüdél (2003) on puolestaan sitä mieltä, että orgaanisten tinayhdisteiden akkumulaatiolla ravinnon kautta on huomattavasti vähemmän merkitystä kuin niiden akkumulaatiolla vedestä. Eggleton ja Thomas (2004) uskovat, että yleisin tapa TBT:n siirtymisessä eliöön on eliön ruokailu veden ja sedimentin rajapinnassa. Hauesta on mitattu korkeampia pitoisuuksia TPT:tä kuin muista kaloista, mikä viittaa siihen, että TPT rikastuu akvaattisessa ravintoketjussa (Ympäristöministeriö, 2007). Orgaanisia tinayhdisteitä voi olla kalatuotteiden lisäksi myös muussa ihmisten kuluttamassa ravinnossa. Karjaan voi päätyä orgaanisia tinayhdisteitä niille syötettävistä kalatuotteista. Muihin maatalouden tuotteisiin orgaanisia tinayhdisteitä siirtyy kontaminoituneesta lietteestä tai hyönteismyrkyistä. Käytettäessä PVC:tä elintarvikkeiden pakkaamisessa siitä voi siirtyä butyyylitinaa elintarvikkeisiin. (Cao et al., 2009)

### 4.1. Akkumuloituminen eliöihin

Bioakkumulaatiota eliöihin voi tapahtua ravinnon, veden ja sedimenttien lisäksi myös orgaanisten tinayhdisteiden liuenneiden muotojen adsorption välityksellä eli passiivisella diffuusiolla tai aktiivisesti membraanien avustamana (Eggleton & Thomas, 2004; Harino et al., 2005). Orgaanisten tinayhdisteiden siirtymistä vedestä tai sedimentistä eliöön sen ruumiin pinnan kautta kutsutaan biokonsentraatioksi ja eliöön

ravintoketjun mukana siirtymistä biomagnifikaatioksi. Yhdessä näitä kutsutaan akkumulaatioksi. (Rüdel, 2003) Stäb et al. (1996) ovat tutkineet orgaanisia tinayhdisteitä makean veden ravintoverkossa. Tutkimuksessa havaittiin tapahtuvan TPT:n biomagnifikaatiota ravintoketjussa pohjaeliöitä syöivistä kaloista kaloja ravintonaan käyttäviin kaloihin. TBT:llä tällaista biomagnifikaatiota ei havaittu. (Stäb et al., 1996) Kohdeorganismin kyky hajottaa tai erittää orgaanisia tinayhdisteitä vaikuttaa niiden akkumulaatioon. (Rüdel, 2003) Jos kohdeorganismi ei pysty hajottamaan tai erittämään yhdistettä samalla nopeudella kuin sitä tulee organismiin, yhdistettä jää joko koko organismiin tai sen tiettyihin kudoksiin (Tremolada et al., 2009). Kun TBT:lle altistunut eliö siirtyy puhtaaseen ympäristöön ja saa puhdasta ravintoa, TBT poistuu elimistöstä hyvin. Kaloilla TBT:n pitoisuuden ei ole todettu olevan verrannollinen kalojen kokoon, joten voidaan olettaa kalojen metaboloivan TBT:tä. (Ympäristöministeriö, 2007) TPT:tä kalat eivät pysty hajottamaan yhtä tehokkaasti kuin TBT:tä, joten trifenyylitinayhdisteitä kertyy kaloihin (Ympäristöministeriö, 2007). Makean veden hauen maksassa on kuitenkin todettu sekä TBT:n että TPT:n hajoamista, joskin TBT hajosi huomattavasti TPT:tä helpommin (Stäb et al., 1996). Kaloissa ja nisäkkäissä olevan oksygenaasin on havaittu pystyvän hajottamaan TBT:tä. Hiirissä ja hamstereissa tutkittu sytokromin P450 mono-oksygenaasi metabolisoi TPT:tä DPT:ksi ja MPT:ksi, joskin metabolaatiota tapahtuu vain vähän. TBT:n hajottamiskyky vaihtelee kuitenkin hiiren ja hamsterin sekä niiden eri elimien välillä. Myös mikro-organismeilla, varsinkin mikrolevilla, on kyky hajottaa TBT:tä. (Shim et al., 2005).

TPT akkumuloituu merieliöihin pääasiassa muodostamalla komplekseja aminohappojen sulfidiryhmien kanssa eli se sitoutuu selektiivisesti proteiineihin. TPT kerääntyy esimerkiksi maksaan, munuaisiin tai lihaksiin. (Tremolada et al., 2009) Butyyli- ja fenyyli- ja fenyylitinojen lipofiiliset ominaisuudet edistävät niiden akkumuloitumista eliöihin liukenemalla rasvoihin ja toisaalta niiden ioniset ominaisuudet edistävät sitoutumista makromolekyyleihin (Boshle et al., 2004). TBT:n on todettu akkumuloituvan suuremmassa määrin elimiin, joissa on rasvaa. Kalassa sitä akkumuloituu sisäelimiin enemmän kuin kiduksiin ja kiduksiin puolestaan enemmän kuin lihaksiin. TBT:n otto ja eliminointi määrittävät kudoksiin jäävän määrän, mutta ruumiin rasva säätelee myrkyvaikutusta. Toisaalta on myös tutkittu, että TBT:llä on suurempi affiniteetti proteiineihin kuin rasvaan ja se kerääntyy tällöin suuremmissa pitoisuuksissa maksaan. (Antizar-Ladislao, 2008) Makeassa vedessä elävällä hauella on todettu butyyli- ja fenyylitinojen kertyvän 2–5 kertaa suuremmissa pitoisuuksissa maksaan kuin lihaksiin (Stäb et al., 1996). Lespes et al. (2009) mukaan orgaaniset tinayhdisteet adsorboituvat yleisesti eliöiden rasvoja sisältäviin osiin. Orgaanisten tinayhdisteiden ominaisuuksien, kuten lipofiilisyyden ja poolittomuuden, takia niiden kulkeutuminen eliöihin passiivisella kuljetuksella membraanin kaksoislipidikerroksen läpi on huomattava adsorptiomekanismi. (Lespes et al., 2009) Tutkittaessa orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia ihmisessä, niitä on löydetty verestä ja maksasta (Antizar-Ladislao, 2008).

Orgaanisille tinayhdisteille voidaan määrittää BCF (bioconcentration factor), joka kuvaa niiden taipumusta kerääntyä organismeihin (Rüdel, 2003). Kun orgaanisen

tinayhdisteen, esimerkiksi TPT:n pitoisuus eliössä ja vedessä tiedetään, BCF voidaan laskea yhtälön (8) mukaan.

$$BCF = \frac{[TPT]_{eliö}}{[TPT]_{vesi}}, \quad (8)$$

missä  $[TPT]_{eliö}$  on TPT:n konsentraatio eliössä ja  $[TPT]_{vesi}$  on TPT:n konsentraatio vedessä. Yhdisteelle voidaan laskea myös BMF (biomagnification factor), joka kuvaa yhdisteen biomagnifikaatiota ravintoketjussa. BMF lasketaan yhtälön (9) mukaisesti.

$$BMF = \frac{[TPT]_{saalistaja}}{[TPT]_{saalis}}, \quad (9)$$

missä  $[TPT]_{saalistaja}$  on TPT:n konsentraatio saalistajassa ja  $[TPT]_{saalis}$  on TPT:n konsentraatio saaliissa. (Shim et al., 2005) Kun pitoisuuksia ei tiedetä, BCF voidaan arvioida. Organotinayhdisteille, jotka kertyvät rasvakudoksiin, kuten organokloridit, BCF voidaan arvioida  $K_{ow}$ :n arvon perusteella.  $K_{ow}$ :tä ei kuitenkaan voida hyödyntää, jos yhdiste kerääntyy rasvakudosten sijaan muihin kudoksiin. Eri organotinayhdisteille ja eri kohdeorganismeille on määritetty BCF arvoja. (Cao et al., 2009) TBT:lle on määritetty eri lajeille keskimääräiseksi BCF arvoksi 1000–10000, joten se kertyy eliöstöön (Ympäristöministeriö, 2007). Makeassa vedessä elävälle viherlevälle on määritetty BCF arvo 332000 TBT:lle ja 114000 TPT:lle. (Cao et al., 2009) Makean veden vesikirpulle (*Daphnia magna*), harjuksen (*Thymallus thymallus*) toukille ja surviaissäskelle (*Chironomos riparius*) on saatu huomattavasti pienemmät BCF arvot 220, 2000 ja 680 mainitussa järjestyksessä (Rüdel, 2003). Shawky ja Emons (1998) ovat saaneet tutkimalleen joessa elävälle lahnalle TBT:n BCF-arvoksi tuorepainon perusteella 46000 ja kuivapainon perusteella 224000. DBT:lle ja MBT:lle he saivat BCF-arvoiksi tuorepainon perusteella 4938 ja 1667 ja kuivapainon perusteella 21375 ja 8000. Hydrofobisten orgaanisten yhdisteiden jakaantumista eliöiden rasvakudosten ja sedimentin orgaanisen hiilen välille kuvataan BSAF:llä (biota sediment accumulation factor). Kun eliön kudoksissa oleva pitoisuus normalisoidaan rasvan määrään, saman lajin yksilöiden ja eri lajien kudosten pitoisuuksien vaihtelu vähenee. Samoin normalisoitaessa sedimentissä oleva pitoisuus orgaanisen hiilen määrän suhteen vähenee vaihtelu sedimentin ominaisuuksissa. (Pereira et al., 1999)

## 4.2. Akkumulaatioon vaikuttavat tekijät

Orgaanisten tinayhdisteiden muodolla on vaikutusta niiden akkumulaatioon. Esimerkiksi DBT ja MBT akkumuloituvat heikommin kuin TBT. (Rüdel, 2003) Makeassa vedessä elävään ahveneseen on todettu kertyvän TPT:tä, sillä sen pitoisuudet kasvavat ahvenen pituuden mukana. Tämä ilmiö ei ole nähtävissä TBT:n suhteen. (Stäb

et al., 1996) Helpoimmin biosaatavilla ovat lienneet tai heikosti adsorboituneet organotinayhdisteet. Rakenteellisesti monimutkaisemmat mineraaleihin sitoutuneet orgaaniset tinayhdisteet saattavat olla biosaatavissa vain ravinnon mukana. (Eggleton & Thomas, 2004) Stäb et al. (1996) olettavat, että TBT kulkeutuu ravintoketjuun pääasiassa veden kautta ja TPT sedimentin kautta. Rüdlin (2003) mukaan biosaatavuus tarkoittaa orgaanisen tinayhdisteen osuutta, jonka organismi ottaa sisäänsä, ja joka kulkeutuu organismeissa kohde-elimeen. Saatavuus puolestaan tarkoittaa vedessä tai sedimentissä olevan orgaanisen tinayhdisteen osuutta, joka on eliöiden otettavissa. (Rüdel, 2003) Caussy et al. (2003) mukaan biosaatavuus voidaan jakaa sisäiseen ja ulkoiseen biosaatavuuteen. Heidän mukaansa ulkoisella biosaatavuudella tarkoitetaan yhdisteiden kykyä liueta ympäristöstä ja sisäisellä biosaatavuudella niiden kykyä adsorboitua ja päästä kohde-elimeen. (Caussy et al., 2003)

Orgaanisten tinayhdisteiden akkumuloituminen eliöihin riippuu myös ympäristön olosuhteista ja itse kohdeorganismista. Syanobakteerien (*Synechocystis* PCC 6803 ja *Plectonema boryanum*) ja mikrolevän (*C. emersonii*) on havaittu todennäköisesti adsorboivan enemmän tributyylitinakloridia makeissa kuin suolaisissa vesissä, sillä suolaisuus inhiboi adsorptiota. Orgaanisen tinayhdisteen konsentraatio vaikuttaa sen adsorboitumiseen. Syanobakteereihin adsorboituu enemmän TBT:tä sen konsentraation ollessa pieni ja ne saturoituvat sen suhteen nopeasti. Mikrolevä *C. emersonii* puolestaan adsorboi enemmän TBT:tä sen konsentraation ollessa suuri levän ulkopuolella. Syanobakteerien tapauksessa adsorptio tapahtuu yhteen kerrokseen solun pinnalle ja noudattaa Langmuirin isotermin. Mikrolevään TBT adsorboituu monimutkaisemmin ja adsorptiossa vaikuttaa todennäköisesti TBT:n bifaasinen luonne. (Gadd, 2000) Orgaanisten tinayhdisteiden biosaatavuus on suurempi neutraaleilla ja alkaalisilla pH:n arvoilla kuin happamissa olosuhteissa. Siten neutraalit organotinojen molekyylit, kuten TBT-Cl ja TPT-Cl, ovat biosaatavampia kuin organotinojen kationit. Oletettavasti neutraali TBT-OH tai TBT-Cl läpäisee solumembraanin helpommin kuin varautunut kationi, joka on hydrofiilinen. Suurin osa TBT:stä ja TPT:stä esiintyy makeiden vesien pH:ssa dissosioitumattomina, jolloin ne ovat mahdollisesti biosaatavia. (Rüdel, 2003)

Lisäksi vaikuttavana tekijänä orgaanisten tinayhdisteiden kerääntymisessä eliöihin on orgaaninen aines sekä vedessä että sedimenteissä (Meador et al., 1996; Rüdel, 2003). Kun DOM:ia esiintyy vedessä suurissa pitoisuuksissa, orgaanisten tinayhdisteiden biokonsentraatio laskee. Tämä vaikutus voi olla jo pienilläkin pitoisuuksilla orgaanisia aineita. Samoin humushappojen suurilla pitoisuuksilla TBT:n ja TPT:n biokonsentraatio vähenee. Orgaanisten aineiden läsnäolo myös pidentää aikaa, jolloin biokonsentraatio tapahtuu ja siten tasapainon saavuttaminen kestää kauemmin. Biokonsentraation hidastuminen voi johtua siitä, että TBT ja TPT muodostavat komplekseja orgaanisen aineksen karboksyyli-, tioli- ja aminoryhmien kanssa, jolloin ne eivät oletettavasti ole eliöiden saatavilla kidusten tai ihon kautta. Muodostuneet kompleksit saattavat olla niin suuria, etteivät ne voi kulkeutua eliön solumembraanien läpi, myös mahdollinen polaarisuus hankaloittaa kulkeutumista. (Rüdel, 2003) Meador et al. (1996) mukaan sedimentin orgaanisen aineksen pitoisuus vaikuttaa huomattavasti sedimenttiin

sitoutuneen TBT:n bioakkumulaatioon. Merkittävänä tekijänä on orgaanisen aineksen vaikutus huokosveden TBT pitoisuuteen, sillä tärkein reitti eliöiden TBT:n sisäännotolle on liuenneesta TBT:stä. Myös sedimentin raekoolla voi olla merkitystä TBT:n jakaantumisessa eri faasien välille, sillä orgaanisen aineksen määrä on kääntäen verrannollinen keskimääräiseen raekokoon. (Meador et al., 1996)

Redox-potentiaali vaikuttaa TBT:n jakaantumisessa sedimentin ja vesifaasin välille (Meador et al., 1996). Suuri  $K_{ow}$ :n arvo vaikuttaa orgaanisten tinayhdisteiden biosaatavuuteen vesifaasista laskevasti, koska yhdisteet ovat hydrofobisia. Tällöin orgaanisia tinayhdisteitä päätyy eliöihin lähinnä ravinnonoton yhteydessä sedimenteistä. (Eggleton & Thomas, 2004) Meador et al. (1996) arvioivat orgaanisten ainesten olevan merkittävin TBT:n biosaatavuuteen vaikuttava tekijä. He kuitenkin toteavat, ettei biosaatavuus ole sama kaikilla eliöillä ja myös sedimenttien vaihteleva koostumus tulee ottaa huomioon. (Meador et al., 1996)

### **4.3. Orgaanisten tinayhdisteiden esiintyminen ravintoketjussa Suomessa**

Suomessa on tehty joitakin tutkimuksia, joissa on selvitetty muun muassa orgaanisten tinayhdisteiden esiintymistä ravintoketjussa sekä makeissa että suolaisissa vesissä. Suomen ympäristökeskus ja alueelliset ympäristökeskukset kartoittivat Vesipuitelidirektiivin haitallisten aineiden kartoitus -projektin (VESKA) osana orgaanisten tinayhdisteiden esiintymistä kaloissa ja sedimenteissä. Tutkimuksessa löydettiin haukeen kerääntyneitä TBT:tä ja TPT:tä Tampereelta (Mannio et al., 2005). Elintarviketurvallisuusvirasto Eviran 2008 julkaisemassa tutkimuksessa Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa on selvitetty orgaanisten tinayhdisteiden esiintymistä useissa eri kalalajeissa, indikaattorilajina ahven. Tässä tutkimuksessa Tampereelta Pyhäjärvestä löydettiin ahvenista TPT:n pitoisuuksia (Hallikainen et al., 2008). Rantakokko et al. (2010) ovat tutkineet orgaanisten tinayhdisteiden esiintymistä Suomessa kaloissa merialueella ja järvissä. Indikaattorilajina käytettiin tässäkin tutkimuksessa ahventa, josta otettiin näytteitä pilaantuneiksi ja puhtaiksi epäillyiltä alueilta. Lisäksi tutkittiin useita muitakin lajeja, joista näytteitä otettiin vain puhtaaksi epäillyiltä alueilta. Tampereen Pyhäjärveltä otetuista ahvennäytteistä löydettiin TBT:tä, TPT:tä ja muita organotinoja yhteensä hieman yli 20 ng/g tuorepainoa. (Rantakokko et al., 2010)

Myös orgaanisten tinayhdisteiden päätymistä ihmiseen on selvitetty. Rantakokko et al. (2008) selvittivät organotinoiden pitoisuuksia kalastajien ja heidän perheidensä veressä ja pitoisuuksien riippuvuutta kalan kulutuksesta. TPT:n pitoisuuksia havaittiin useissa näytteissä (37/300), joskin pitoisuudet olivat matalia. Muiden analysoitujen organotinoiden pitoisuudet jäivät alle määrittäysrajan. Havaitut TPT:n pitoisuudet yhdistettiin ihmisen ikään ja kalankulutukseen, joten TPT:n voidaan olettaa kertyvän kalasta ihmiseen. (Rantakokko et al., 2008)

## Ahvenen ja hauen käyttäytyminen ja niiden käyttö ihmisen ravintona

Tähän tutkimukseen valittiin mukaan hauki ja muissa tutkimuksissa indikaattorilajina käytetty ahven. Ahvenia (*Perca fluviatilis*) esiintyy lähes koko Suomessa ja se on Suomen levinneisyydeltään yleisin kalalaji (Saura & Varjo, 2009). Kannan tiheys ja elinalueen ravintotilanne vaikuttavat ahvenen kasvuun. Parhaimmillaan ahven voi kasvaa jopa 40 senttiseksi, mutta huonommissa olosuhteissa ahvenen pituus saattaa jäädä noin 15 senttimetriin. Painoa ahvenelle kertyy noin 30 grammasta kolmeen kiloon. Ravintona ahvenet käyttävät eläinplanktonia, pohjaeläimiä ja kaloja. (Riistan- ja kalantutkimuslaitos, 2009) Saavuttaessaan 15 cm pituuden ahven siirtyy selkärangattomista vesi- ja pohjaeläimistä kalaravintoon ja muuttuu näin petokalaksi (Saura & Varjo, 2009). Kalaravintoa käyttävät yksilöt kasvavat nopeimmin. Ahvenet eivät pysy koko ajan paikallaan, vaan vaeltavat lisääntymis- ja syönnösalueiden välillä. Rannikkovesillä parvet liikkuvat yleensä joitakin kilometrejä. (Riistan- ja kalantutkimuslaitos, 2009)

Haukea (*Esox lucius*) esiintyy lähes kaikissa Suomen järvissä ja se on ahvenen ohella yleisimpiä järvikaloja Suomessa. Ensimmäisen vuoden aikana hauki kasvaa 8–15 cm pitkäksi, 5–6 vuoden iässä se saavuttaa 50 cm pituuden ja 11–16 iässä hauki voi olla jopa metrin mittainen. Hauen poikaset syövät ensin eläinplanktonia ja siirtyvät sitten syömään hyönteisten toukkia. (Riistan- ja kalantutkimuslaitos, 2009) Hauen poikaset saattavat kuitenkin syödä myös toisia kalanpoikasia (Saura & Varjo, 2009). Vartuttuaan hauet syövät kaloja, myös omia lajitovereitaan, sammakoita, vesilintujen poikasia ja myyriä. Hauki kutee matalilla tulvarannoilla, mutta toisin kuin ahven, hauet eivät vaella. (Riistan- ja kalantutkimuslaitos, 2009)

Ahven on yleinen vapaa-ajankalastajan kalansaalis ja kuuluu arvostetuimpiin ruokakaloihin (Saura & Varjo, 2009). Vuonna 2003 ahventa syötiin Suomessa 0,6 kg/hlö filepainona laskettuna (Elintarvikevirasto, 2005). Vuonna 2007 ahventa kulutettiin noin 0,7 kg/hlö (Maa- ja metsätalous ministeriö, 2010).

Myös hauki kuuluu yleisimpiin vapaa-ajankalastajien kalansaaliisiin (Riistan- ja kalantutkimuslaitos, 2009). Haukisaaliista yli 90 % on vapaa-ajankalastajien pyytämää (Saura & Varjo, 2009). Vuonna 2003 hauen kulutus Suomessa oli 0,7 kg/hlö filepainona laskettuna (Elintarvikevirasto, 2005). Vuonna 2007 hauen kulutus oli laskenut noin 0,6 kg/hlö (Maa- ja metsätalous ministeriö, 2010).

Suomessa kulutettiin vuosina 1990–2003 noin 13–14 kiloa kalaa henkilöä kohden. Tästä määrästä enemmän kuin puolet oli tuontikalaa, 20 % vapaa-ajankalastuksen saalista, reilu 10 % ammattikalastuksen saalista ja reilu 10 % viljeltyä kirjolohta. (Ympäristöministeriö, 2007) 2000-luvun lopulla suomalaisten kalankulutus on noussut noin 16 kiloon henkilöä kohden vuodessa laskettuna file- ja tuorepainona. Joidenkin kotimaisten kalalajien käyttö on vähentynyt, kun taas joidenkin tuontikalojen käyttömäärät ovat lisääntyneet. (Maa- ja metsätalous ministeriö, 2010) Ympäristöministeriön (2007) mukaan suomalaiset kuluttavat keskimäärin 30 g kalaa



päivässä. Rantakokko et al. (2010) mukaan keskimääräinen kalankulutus Suomessa on 40 g päivässä.

#### **4.4. Vaikutukset ympäristöön ja ihmiseen**

Ihmiset saavat pieniä pitoisuuksia tinaa luonnollisesta ruoasta ja sen uskotaan olevan olennainen hivenaine, joka toimii ionisena konstituenttina ruoansulatusjärjestelmässä (Rüdel, 2003). Käytettäessä orgaanisia tinayhdisteitä laivanpohjamaaleissa, niillä on kuitenkin havaittu olevan vakavia haitallisia vaikutuksia muihinkin kuin vain kohdeorganismeihin (Boshle et al., 2004). Useat tutkimukset osoittavat TBT:llä ja TPT:llä olevan ekotoksikologisia vaikutuksia merieliöistöön, kuten nilviäisiin ja kaloihin (Morcillo & Porte, 1997; Fent et al., 1998; Martínez-Lladó et al., 2006; Sketje Mortensen & Arukwe, 2007). Orgaanisten tinayhdisteiden vaikutuksia makean veden eliöihin on tutkittu vähemmän kuin vaikutuksia merieliöihin. Keinotekoisessa makean veden ympäristössä TPT:n todettiin aiheuttavan haitallisia vaikutuksia selkärangattomiin (Roessink et al., 2008). TBT:n ja TPT:n on tutkittu vaikuttavan haitallisesti myös makeaan veteen sopeutuneeseen kampelaan (Hartl et al., 2001). Orgaanisilla tinayhdisteillä on havaittu olevan haitallisia vaikutuksia myös ihmiselle (Tsukazaki et al., 2004; Ortiz et al., 2005).

##### **4.4.1. Orgaanisten tinayhdisteiden myrkyllisyyteen vaikuttavat tekijät**

Toisin kuin epäorgaaniset tinayhdisteet, orgaaniset tinayhdisteet voivat olla hyvin myrkyllisiä mikro-organismeille (Gadd, 2000). Orgaanisten tinayhdisteiden eliöille aiheuttamat vaikutukset riippuvat niiden rakenteesta (Pellerito et al., 2005). Myrkyllisyys riippuu orgaanisista ryhmistä, siten että trisubstituoidut ovat di- ja monosubstituoituja yhdisteitä haitallisempia. Kuitenkin tetrasubstituoiduilla organotinoilla on matala toksisuus. Trisubstituoiduilla organotinoilla on di- ja monosubstituoituja suurempi molekyylin kokonaispinta-ala ja rasvaliukoisuus, minkä vuoksi ne mahdollisesti ovat myrkyllisempiä. Tästä voidaan myös päätellä triorganotinon vaikuttavan organismeihin vuorovaikuttamalla membraanien lipidien kanssa. (Gadd, 2000) TBT:n ja TPT:n myrkyllisyyden uskotaan osaltaan johtuvan niiden  $K_{ow}$  arvoista (Lespes et al., 2009). On kuitenkin havaittu tapauksia, joissa MBT on ollut organismille myrkyllisempää kuin DBT tai TBT (Baton et al., 2006). Anionilla X ei tiettävästi ole vaikutusta myrkyllisyyteen. Orgaanisista ryhmistä haitallisimpia ovat butyyli-, fenyyli- ja propyyli-ryhmät. (Gadd, 2000) Tinayhdisteen orgaaninen ryhmä vaikuttaa siihen, mille kohderyhmälle yhdiste on erityisesti haitallinen. Trimetyylitinat ovat haitallisimpia hyönteisille, trietyylitinat nisäkkäille, tri-n-propyyli-gram-negatiivisille bakteereille ja tributyyli-gram-positiivisille bakteereille, leville, kaloille, kotiloille, simpukoille sekä kasveille. (Kotrikla, 2009)

Lisäksi orgaanisten tinayhdisteiden myrkyllisyys riippuu niiden biosaatavuudesta, altistuspitoisuudesta ja altistuksen kestosta sekä kohdeorganismien herkkyydestä kyseistä organotinayhdistettä kohtaan (Rüdel, 2003). Yksin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuus ympäristössä ei määrää niiden myrkyllisyyttä, vaan olennaista on orgaanisen tinayhdisteen osuus, joka on biosaatavilla (Shawky & Emons, 1997). Sedimentin orgaanisen aineksen pitoisuuden kasvaessa orgaanisten tinayhdisteiden biosaatavuus ja siten myös myrkyvaikutus pienenevät (Antizar-Ladislao, 2008). Orgaanisten yhdisteiden biosaatavuudessa ja siten niiden myrkyvaikutuksissa on tärkeänä tekijänä myös pH, sillä neutraalit organotinayhdisteet ovat negatiivisesti varautuneita lipofiilisempia ja siten pääsevät helpommin sisään soluihin (Shawky & Emons, 1997). Myös suolaisuudella ja lämpötilalla on vaikutusta organotinayhdisteen eliöihin kohdistamiin myrkyvaikutuksiin (Gadd, 2000; Antizar-Ladislao, 2008). Mahdollisesti  $\text{Na}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioneista johtuen TBT:n myrkyllisyys pienenee NaCl-pitoisuuden kasvaessa. Myrkyllisyyteen saattavat tässä yhteydessä liittyä myös organismissa tapahtuvat osmoottiset muutokset. Organismien membraanin rakenne ja jotkin solunsisäiset liuenneet aineet saattavat muuttua suolaisuuden mukaan. (Gadd, 2000) Lämpötilalla on suolaisuutta merkittävämpi vaikutus TBT:n myrkyllisiin vaikutuksiin. Korkeammassa lämpötilassa organismien metabolia nopeutuu, jolloin organismien energiavarastot tyhjenevät nopeammin ja organismien alttius TBT:lle kasvaa. Tämän voidaan olettaa olevan yksi syy siihen, että TBT on myrkyllisempää korkeammassa lämpötiloissa. (Antizar-Ladislao, 2008)

#### 4.4.2. Vaikutukset selkärangattomissa

Useissa tutkimuksissa on mainittu orgaanisten tinayhdisteiden, varsinkin TBT:n, aiheuttavan vakavia haittoja selkärangattomille eliöille, kuten ostereille, simpukoille ja nilviäisille. Näihin haittoihin kuuluu muun muassa epänormaalia kuorenkehitystä, kuoren haurautta, imposex-ilmiötä ja jopa toukkien kuolleisuutta. (Boshle et al., 2004; Martínez-Lladó et al., 2007; Gipperth, 2009) Meriympäristöissä TBT:n haitallisiin vaikutuksiin lasketaan yleisimmin imposex-ilmiö gastropodeilla. Eri lajien herkkyys TBT:tä kohtaan vaihtelee, mutta jo 1 ng/l TBT-pitoisuuden on todettu aiheuttavan imposex-ilmiötä. Tarkkaa mekanismia TBT:n toiminnalle ei tiedetä. TBT:n tiedetään kuitenkin nostavan testosteronin tasoa naaraspuolisissa kotiloissa ja mahdollisesti inhiboivan aromataasia, joka muuntaa androgeeneja estrogeeneiksi. (Strand et al., 2009)

Alkioasteella ja toukkina olevat selkärangattomat kestävät täysikasvuisia huomattavasti enemmän orgaanisia tinayhdisteitä. TBT:n vaikutukset ilmenevät merieliöissä myös häiriöinä kasvussa, kehityksessä ja lisääntymisessä. (Antizar-Ladislao, 2008) Gastropodeilla TBT:n on todettu aiheuttavan endokriinistä toimintaa häiritseviä vaikutuksia (Martínez-Lladó et al., 2007). Xiwei et al. (2009) mukaan TBT:stä selkärangattomille aiheutuviin haitallisiin vaikutuksiin kuuluvat imposex-ilmiön ja steriiliyden lisäksi punasolujen hajoaminen, sytogeneettiset vahingot ja apoptoosin eli solujen kuoleamisen indusoituminen. TBT voi vaikuttaa haitallisesti selkärangattomiin jo

muutaman ng/l pitoisuuksissa (Martínez-Lladó et al., 2007). Antizar-Ladislao (2008) mukaan makeassa vedessä elävälle *Lymnaea stagnalis* -gastropodille aiheutui 1–10 µg/l TBTO-pitoisuuksista munan kehityksen estymistä, epänormaalia alkion kehitystä ja kuoren kasvua. Lisäksi kuoriutuneita yksilöitä jäi henkiin tavallista vähemmän. Suolaisessa vedessä elävät lajit ovat mahdollisesti makeassa vedessä eläviä herkempiä TBT:tä kohtaan. (Antizar-Ladislao, 2008) Selkärangattomille voi aiheutua TBT:lle altistumisesta myös muuntumista joidenkin geenien ekspressiossa. Butyyylitinat puolestaan voivat aiheuttaa selkärangattomille immuunisysteemin soluihin kohdistuvia myrkyvaikutuksia. Esimerkiksi TBT haittaa immuunisysteemin solujen fagosytoosia, liikkumista ja lysosomaalista entsyymiaktiivisuutta. (Xiwei et al., 2009) Nilviäisillä TBT aiheuttaa sekä NADH- että NADPH-sytokromi c reduktaasin toiminnan inhibitiota. TPT puolestaan ei juuri vaikuta nilviäisiin. (Morcillo & Porte, 1997)

TBT, DBT ja MBT inhiboivat bakteerien nitrifikaatiota, mikä saattaa olla merkityksellistä varsinkin syanobakteerien tapauksessa, sillä niiden nitrifikaatiolla on tärkeä rooli vesiympäristössä. Tämän lisäksi TBT häiritsee bakteerien kemotaksista jo pienemmissä pitoisuuksissa, kuin se vaikuttaa niiden kasvuun (Gadd, 2000). TBT voi myös estää fotosyntetistä fosforylaatiota levissä (Cao et al., 2009).

#### 4.4.3. Vaikutukset kaloissa

Useat tutkijat, kuten Morcillo ja Porte (1997), Fent et al. (1998), Hartl et al. (2001) sekä Skjetne Mortensen ja Arukwe (2007), ovat selvittäneet orgaanisten tinayhdisteiden vaikutuksia kaloissa. Varsinkin kalanpoikaset ovat alttiita TBT:n haitallisille vaikutuksille. TBT:tä voi jopa adsorboitua kalan mätimuniin. Kalan varhaisten kehitysmuotojen alttius TBT:lle saattaa johtua eroista kudosten pitoisuuksissa tai TBT:n aiheuttamista muutoksista otto- ja eliminaatiokinetiikassa. (Antizar-Ladislao, 2008) Yleensä TBT:n LC<sub>50</sub>-arvot kaloille ovat noin 5–20 µg/l, mutta TBT voi olla kaloille akuutisti myrkyllinen jo 1 µg/l pitoisuudesta alkaen (Ympäristöministeriö, 2007).

TBT:llä voi olla vuorovaikutuksia maksan sytokromi P450:n kanssa sekä suolaisen että makean veden kaloissa. Muutokset sytokromi P450:n entsyymeissä vaikuttavat merkittävästi orgaanisten tinayhdisteiden ja muiden vieraiden aineiden kaloille aiheuttamiin haittoihin, sillä entsyymit toimivat vieraiden yhdisteiden myrkyttömäksi tekemisessä. (Antizar-Ladislao, 2008) Sytokromi P450:n entsyymit CYP1, CYP2 ja CYP3 tai mono-oksygenaasisysteemi ovat merkittävässä osassa useiden endogeenisten komponenttien, kuten hormonien ja rasvahappojen, sekä eksogeenisten komponenttien biotransformaatioissa ja oksidatiivisessa metaboliassa (Morcillo & Porte, 1997; Antizar-Ladislao, 2008). Morcillo ja Porte (1997) selvittivät TBT:n ja TPT:n vaikutuksia suolaisessa vedessä elävään pikkumulloon (*Mullus barbatus*). Heidän mukaansa sekä TBT että TPT vaikuttavat kalan sytokromi P450:neen inhiboivasti. Sytokromi P450:n ympärillä on hydrofobisia membraaneja, jotka TBT ja TPT lipofiilisina helposti läpäisevät. TBT sitoutuu P450:n hemiosaan ja estää elektronien kuljettamisen sytokromi P450 reduktaasin hydrofobisesta aktiivisesta kohdasta.

Sytokromi P450 reduktaasi katalysoi maksassa tapahtuvia tiettyjen ksenobioottien, kuten nitroaromaattisten yhdisteiden ja kinonien, mikrosomaalisia hapetus-pelkistysreaktioita, jolloin sen inhiboituminen saattaa johtaa happiradikaalien muodostumiseen tai hapettumisen aiheuttamiin vaurioihin. TBT voi myös haitata muilta haitallisilta yhdisteiltä suojautumisessa ja lisääntymisessä. TBT:llä todettiin olevan lievä inhiboiva vaikutus NADH-sytokromi c reduktaasiin, kun taas sytokromi P450 1A1 isoentsyymien katalysoimaan EROD-aktiivisuuteen kohdistui huomattava haitallinen vaikutus sekä TBT:n että TPT:n osalta. EROD-aktiivisuuteen kohdistuva haitallinen vaikutus korreloi TBT:n ja TPT:n pitoisuuden kanssa. (Morcillo & Porte, 1997)

Fent et al. (1998) tutkivat tarkemmin TPT:n ja muiden orgaanisten tinayhdisteiden vaikutuksia suolaisessa vedessä elävän kalan (*Stenotomus chrysops*) maksan monooksygenaasisysteemiin ja sytokromi P450:n eri muotoihin. Kalan maksan mikrosomeissa TPT muuttaa sytokromi P450:tä sytokromi P420:ksi. Pitoisuudesta riippuen he havaitsivat TPT:n vähentävän EROD-aktiivisuutta, joka loppui täysin TPT:n pitoisuudessa 1,0 mmol/l. Vaikutus EROD-aktiivisuuteen oli puolestaan heikompi ja esiintyi vasta TPT:n pitoisuudessa 1,0 mmol/l. Lisäksi, koska kaikki P450 ei ollut tuhoutunut TPT:n pitoisuudessa, jossa kaikki EROD-aktiivisuus oli loppunut, voidaan päätellä TPT:n osoittavan jonkinasteista spesifisyyttä EROD-aktiivisuutta katalysoivaan CYP1A1:teen. Myös makeanveden kalassa Fent et al. (1998) ovat osoittaneet CYP1A1:den katalysoiman EROD-aktiivisuuden loppuneen täysin TPT:n pitoisuudessa, jossa kaikki P450 ei tuhoutunut. TBT inhiboi CYP1A1-aktiivisuutta nonkompetitiivisesti eli se ei kilpaile substraatin kanssa sitoutumiskohdasta, vaan vähentää substraatin muuntumista tuotteeksi. TPT:llä ei todettu olevan vaikutusta CYP2B:hen, joka vaikuttaa testosteroni 15 $\alpha$ -hydroksylaasin aktiivisuuteen tai CYP3A:han, joka toimii katalyyttinä testosteroni 6 $\beta$ -hydroksylaatioissa. TBT puolestaan vaikuttaa sekä CYP2B:hen, että CYP3A:han ja siten sen suurilla pitoisuuksilla voi esiintyä vaikutuksia steroidien metaboliassa ja häiriöitä endokriinisessä toiminnassa. (Fent et al., 1998)

Skjetne Mortensen ja Arukwe (2007) tutkivat TBT:n vaikutusta hormonaaliseen toimintaan ja ksenobioottien transformaatioon lohessa (*Salmo salar*). TBT vaikuttaa hormonaaliseen toimintaan vähentämällä ER $\alpha$ :aa (estrogeenireseptori- $\alpha$ ), Vtg:tä (vitellogeniini) ja Zr-proteiinia (zona radiata proteiini) ja lisäämällä ER $\beta$ :aa (estrogeenireseptori- $\beta$ ) ja AR $\beta$ :aa (androgeenireseptori- $\beta$ ). Ksenobioottien biotransformaatioon liittyvät AhR $\alpha$  (aryylihydrocarbonireseptori- $\alpha$ ), ARNT (Ah-reseptorin nukleaarinen translokatori) ja vähäisessä määrin myös AhR $\beta$  (aryylihydrocarbonireseptori- $\beta$ ) lisääntyivät TBT:n vaikutuksesta. Tästä poiketen AhRR (AhR-reseptori) lisääntyi TBT:n pienillä pitoisuuksilla ja väheni suurilla pitoisuuksilla. TBT:n haitalliset vaikutukset voivat näkyä kaloissa muutoksina kateenkorvassa, imusolujen määrän vähenemisenä, sukuraihasten kehitysongelmina, maskulinisoitumisena ja imposex-ilmiönä. (Skjetne Mortensen & Arukwe, 2007)

Vaikka suurin osa tutkimuksista keskittyy suolaisessa vedessä eläviin kaloihin, myös makeanveden kaloja on tutkittu. Hartl et al. (2001) selvittivät TBT:n ja TPT:n

vaikutuksia makeaan veteen sopeutuneeseen kampelaan. Heidän mukaansa vedessä olevien mineraalien virrat ja solumenbraanien läpäisevyys eli mekanismit, jotka ylläpitävät osmoottista tasapainoa, muuttuivat TBT:n ja TPT:n vaikutuksesta.

#### 4.4.4. Vaikutukset ihmisessä

Orgaanisten tinayhdisteiden vaikutuksia ihmiseen on selvitetty useilla eläinkokeilla, jotka ovat useimmiten suoritettu jyrsijöillä (Antizar-Ladislao, 2008). Orgaanisten tinayhdisteiden haitallisia vaikutuksia on tutkittu myös hyödyntämällä ihmisen soluja *In vitro*-olosuhteissa (Ympäristöministeriö, 2007). Kokeiden perusteella on saatu selville monia kroonisia haitallisia vaikutuksia, joita ihmiselle saattaa aiheutua orgaanisista tinayhdisteistä. Näitä vaikutuksia esiintyy immunologisessa puolustusjärjestelmässä, endokriinisissä toiminnoissa, neurotoksisissa metabolian toiminnoissa ja entsyymitoiminnoissa. Lisäksi vaikutuksia on havaittu myös näkö-, sydän-, verisuoni-, ylähengitystie-, keuhko-, suolisto-, lisääntymis-, kehitys- sekä ihon, maksan ja munuaisten toiminnoissa ja epämuodostumien syntymisessä sekä karsinogeenisessä aktiivisuudessa. (Antizar-Ladislao, 2008)

Butyyylitinoista ihmiselle aiheutuvat haitalliset vaikutukset vaihtelevat butyyylitinan orgaanisten ryhmien määrän mukaan. TBT on di- ja monosubstituoituja butyyylitinoja toksisempi ja häiritsee mitokondrion toimintaa. Vähemmän toksisena DBT estää hapen adsorboitumisen mitokondrioon. (Antizar-Ladislao, 2008) Orgaanisista tinayhdisteistä aiheutuvat vauriot mitokondrion toiminnoissa voivat olla osallisena solujen apoptoosiin (Zhu et al., 2007). Trialkyyylitinat myös estävät ATP:n synteesiä mitokondriossa. TBT:n on todettu kulkeutuvan solukalvon läpi elektroforeettisen mekanismin avulla ja haittaavan elektronien kulkua oksidatiivisessa fosforylaatiossa mitokondriossa. TBT ei siis hyödynnä kantajia, vaan kulkee solukalvon lävitse kationimuodossa. (Bragadin et al., 2003) MBT:llä ei ole havaittu olevan myrkyllisiä vaikutuksia nisäkkäille. Mahdollisesti tämä johtuu siitä, että MBT:tä absorboituu suoliston soluihin vähemmän kuin DBT:tä ja TBT:tä. Kuitenkin eri lajeilla orgaanisten tinayhdisteiden absorboituminen ruoansulatusjärjestelmässä vaihtelee. Orgaanisten tinayhdisteiden myrkyllisyyteen vaikuttaa myös niiden mahdollinen hajoaminen ihmisen ruoansulatusjärjestelmässä. Sytokromi P450 entsyymisysteemi dealkyloi ravinnonoton yhteydessä elimistöön tulleen TBT:n nisäkkäissä. Butyyylitinoista myrkyllisimpänä TBT myös pääsee helpoiten sisään suoliston soluihin. Tästä huolimatta TBT:tä helpommin soluihin kertyy DBT:tä. Orgaanisten tinayhdisteiden haitallisten vaikutusten mekanismien kohteena on monia biokemiallisia prosesseja, kuten mitokondriossa tapahtuva hengitys, ionikanavat, reseptorien aktivaatio ja steroidien tuottaminen. Useat tutkijat ovat kuvanneet orgaanisten tinayhdisteiden ihmiselle aiheuttavia myrkyvaikutuksia. Tästä huolimatta myrkyllisyyden kriittisiä kohdemolekyyliä tai myrkyvaikutusten mekanismeja ei tunneta tarkasti. (Antizar-Ladislao, 2008)

Orgaanisia tinayhdisteitä päätyy ihmiseen yleisimmin ravinnon mukana (Cao et al., 2009). Ravinnosta orgaanisia tinayhdisteitä kulkeutuu ruoansulatuskanavaan, jossa osa

niistä absorboituu ja osa erittyy ruoansulatuskanavan kautta (Caussy et al., 2003). Täten suoliston pintakerros altistuu orgaanisille tinayhdisteille toistuvasti käytettäessä niitä sisältäviä elintarvikkeita (Tsukazaki et al., 2004). Tsukazaki et al. (2004) tutkivat TBT:n vaikutusta ihmisen suoliston epiteelin solujen toimintaan. Tutkimuksessa käytettiin ihmisen suoliston Caco-2 solukerrosta. TBT vähentää solukerroksen yhtenäisyyttä ja lisää solujen läpäisevyyttä, jolloin solumembraaneihin aiheutuu vaurioita tai solut vahingoittuvat. (Tsukazaki et al., 2004) DBT:n akkumuloituminen Caco-2 soluihin voi selittyä sen affiniteetilla ditioli-ryhmiin, joita löytyy monista entsyymeistä. (Antizar-Ladislao, 2008)

Ortiz et al. (2005) tutkivat triorganotinojen vaikutusta membraanien läpäisevyyteen ihmisen punasolujen ja fosfolipidimallimembraanien avulla. Heidän mukaansa karboksyfluoresiinia voi vapautua suurista vesirakkuloista TBT:n ja TPT:n vaikutuksesta. Pitoisuudestaan riippuen TBT voi myös aiheuttaa punasolujen hemolyyysiä. Samaan aikaan hemoglobiinin vapautumisen kanssa vapautuu myös kaliumia. Heidän mukaansa voidaan olettaa, että triorganotinat pystyvät kuljettamaan fosfolipidikerrosten läpi orgaanisia anioneita, kuten karboksyfluoresiinia, diffuusion avulla vaihtamalla niitä kloridiin, mikä voi liittyä hemolyyysiin. Membraanin kalsium- tai natrium-kaliumpumppujen inhibitiosta voi aiheutua ATP:n katoa, mikä puolestaan voi johtaa punasolun nopeaan muodonmuutokseen ja siten solun lyysiin. (Ortiz et al., 2005) Myös Pellerito et al. (2005) mukaan tinayhdisteitä liittyy fosfolipideihin. Siellä ne aiheuttavat häiriöitä rakenteellisissa ominaisuuksissa. (Pellerito et al., 2005) Solun muodonmuutosta ja lyysiä voi seurata myös TBT:n aiheuttamasta solutukirangan ja lipidikaksoiskerroksen häirinnästä. Tarkkaa mekanismia TBT:n aiheuttamalle hemolyyksille ei kuitenkaan ole määritetty. (Ortiz et al., 2005)

TBT:n vaikutus soluihin näkyy myös solutukirangan muodostavien ja tiiviin liitoksen pintaan kiinnittyvien aktiinifilamenttien muutoksina, josta aiheutuu häiriöitä solujen välille. Samalla tiivis liitos häiriintyy ja fysikaalinen puolustusmekanismi tarvitsee. (Tsukazaki et al., 2004) Pitkäaikaisessa altistuksessa TBT lisää P-glykoproteiinin aktiivisuutta TBT:n konsentraatiosta riippuen. P-glykoproteiini on MDR-transportteri (multidrug resistance transporter), joten sen aktivaatio aiheuttaa häiriöitä suolistossa, koska se muuttaa lääkeaineiden farmakokinetiikkaa. Lisäksi MDR1 mRNA:n ja proteiinin ekspressio kasvavat. (Tsukazaki et al., 2004) Orgaaniset tinayhdisteet vaikuttavat myös solujen viestintään, sillä ne aktivoivat proteiinikinaasi C:tä. (Ortiz et al., 2005) Edellä mainittujen haittavaikutusten lisäksi TBT:n tiedetään haittaavan endokriinistä toimintaa. Eturauhassoluissa on havaittu androgeenista riippuvan transkription lisäystä TBT:n vaikutuksesta. (Tsukazaki et al., 2004) Muun muassa orgaanisten tinayhdisteiden vaikutusten kohteena on geenien transkriptio (Antizar-Ladislao, 2008). TBT myös inhiboi MAP- kinaasin (mitogen-activated protein) fosforylaatiota (Inadera & Shimomura, 2005).

Akuutti orgaanisten tinayhdisteiden aiheuttama myrkytys voi aiheuttaa veren liikasokerisuutta (Inadera & Shimomura, 2005). Lisäksi ihmisen akuutti altistuminen organotinoille voi johtaa myrkkyyvaikutuksiin hermostossa tai immuunijärjestelmässä riippuen kyseessä olevasta organotinasta (Pellerito et al., 2005). TPT:llä on todettu olevan neurotoksisia vaikutuksia (Ympäristöministeriö, 2007). Suuret TMT:n pitoisuudet akuutissa altistuksessa aiheuttavat häiriöitä muistissa, kohtauksia, emotionaalisia vaikutuksia, kuulon heikentymistä, tietämättömyyttä ajasta ja paikasta sekä saattavat johtaa jopa kuolemaan (Pellerito et al., 2005). Soluihin ja kudoksiin kohdistuvien vaikutusten lisäksi TBT aiheuttaa tulehdusta iholla (Tsukazaki et al., 2004) sekä hengitysteiden ärsytystä (Ympäristöministeriö, 2007). Akuutti altistuminen suurille pitoisuuksille orgaanisia yhdisteitä voi ilmetä ihmisessä huonovointisuutena, kuten huimauksena ja pahoinvointina (Cao et al., 2009). Orgaanisten tinayhdisteiden pienten

pitoisuuksien kroonisen altistuksen aiheuttamia terveysvaikutuksia ei tiedetä (Pellerito et al., 2005).

#### 4.4.5. Suositukset orgaanisten tinayhdisteiden saannille ravinnosta

EFSA:n (European Food Safety Agency) mukaan tributyyliatinaoksidin pitoisuudeksi, joka ei aiheuta haitallisia vaikutuksia (NOAEL), saatiin 0,025 mg/kg ruumiinpaino/päivä. TBT:lle, DBT:lle, TPT:lle ja DOT:lle on määritetty yhteinen sallittu päiväsaannin arvo, TDI-arvo (tolerable daily intake), sillä niiden aiheuttama immunotoksinen vaikutus ilmenee samalla tavalla ja voimakkuudella. TDI-arvon määrittämisessä on käytetty varmuuskerrointa 100, jolloin TDI-arvoksi saatiin 0,25 µg/kg ruumiinpaino/päivä. (European Food Safety Agency, 2004)

Belfroid et al. (2000) esittivät yhtälön (yhtälö 10), jolla voidaan määrittää TARL-arvo (tolerable average residue levels), joka kuvaa kala- ja äyriäisruoissa olevaa siedettävää pitoisuutta, kun kyseessä on keskiverto 60 kiloa painava henkilö.

$$TARL = \frac{TDI \cdot 60kg(bw)}{average\_daily\_seafood\_consumption} \quad (10)$$

Yhtälössä 10 bw tarkoittaa ruumiinpainoa ja average\_daily\_seafood\_consumption päivittäistä kala- ja äyriäisruokien kulutusta. (Belfroid et al., 2000)



## 5. TUTKIMUKSESSA KÄYTETYT MENETELMÄT JA MATERIAALIT

Orgaanisten tinayhdisteiden esiintymisen ja pitoisuuksien selvittämiseksi otettiin näytteitä kaloista ja sedimenteistä sekä Pyhäjärveltä että Näsijärveltä Tampereen, Nokian, Pirkkalan ja Ylöjärven alueelta. Sedimenttinäytteenottokohteet valittiin alueen teollisen historian vuoksi. Sekä Näsijärven että Pyhäjärven rannoilla on ollut paljon teollista toimintaa ja järviin on laskettu teollisuuden ja yhdyskunnan jätevesiä. Vesinäytteitä ei sisällytetty tutkimukseen, sillä orgaaniset tinayhdisteet kertyvät sedimentteihin.

### 5.1. Sedimenttinäytteet

Sedimenttinäytteet otettiin marraskuun 2009 aikana seitsemästä paikasta, joista kolme sijaitsee Näsijärvellä ja neljä Pyhäjärvellä. Näytteenottopaikat valittiin siten, että ne sijaitsevat joko lähellä satamaa tai teollisuutta ja lisäksi mahdollisuuksien mukaan syvänteessä. Oletettiin, että syvänteistä saadaan luotettava mittaustulos, sillä orgaaniset tinayhdisteet voivat kerääntyä syvänteisiin hyvien sedimentaatio-olosuhteiden ansiosta, kun aallokko ei pääse sekoittamaan pohjalle laskeutunutta ainetta (Poikonen, 2010). Lielahdessa, Viinikanlahdessa, Pyynikinsaaren edustalla ja Laitolahdessa sijaitsevat pisteet valittiin mukaan, jotta voidaan tutkia teollisuuden aiheuttamaa kuormitusta. Naistenlahden näytepiste puolestaan sijaitsee satamassa. Mukaan otettiin myös alueen taustapitoisuuden ja orgaanisten tinayhdisteiden mahdollisen leviämisen selvittämistä varten yksi piste Näsiselältä ja yksi piste Naistenmatkasta. (Poikonen, 2010) Pyynikinsaaren, Naistenmatkan ja Lielahden näytepisteitä on hyödynnetty aiemmin myös Tampereen seudun yhteistarkkailussa sekä vesinäytteiden, että sedimenttien metallipitoisuuden selvittämiseen käytettyjen sedimenttinäytteiden ottopisteinä (Perälä, 2007; Valkama, 2007) juuri niiden vesisyvyyden vuoksi.

#### 5.1.1. Näytteenotto

Sedimenttinäytteiden otossa käytettiin viipaloivaa Limnos-näytteenotinta. Limnos-sedimenttiotin kuuluu painovoimakairoihin, joten se tunkeutuu sedimenttiin painovoiman avulla. Näytteenottoputki on sahattu senttimetrin levyisiksi renkaiksi, jotka voidaan kääntää sivulle ja siten viipaloida näyte halutun paksuisiin viipaleisiin. Näytteenottimen halkaisija on yhdeksän senttimetriä. (Kettunen et al., 2008) Näytteet

viipaloitiin viiden senttimetrin paksuisiin osuuksiin alkaen sedimentin pinnasta. Tällöin syvimmältä sedimentistä otetun viipaleen paksuus oli viisi senttimetriä tai vähemmän riippuen koko sedimenttinäytteen paksuudesta. Näytteenottimesta viipaleet siirrettiin muovialustalle ja siitä rosterista lusikkaa apuna käyttäen lasiseen purkkiin. Kontaminaation välttämiseksi lusikka huuhdeltiin viipaleiden välissä järvivedellä. Näytteet pakastettiin  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ :een ja kuljetettiin pakastettuina analysoitavaksi.

Näytteenottopisteet numeroineen on esitetty kartalla kuvassa 5.1. Näsijärvellä sedimenttinäytteitä otettiin 33 m Keissaaresta itään päin Näsiselältä (1), Lielahdesta (2) ja Naistenlahden satama-alueelta (3). Pyhäjärvellä sedimenttinäytteitä otettiin Pyynikinsaaren edustalta (4), Naistenmatkasta (5), 15 m itään Laitolahdesta (6) ja Viinikasta (7). Liitteissä 1–4 on esitetty tarkemmat karttakuvat kustakin näytteenottopisteestä erikseen.



**Kuva 5.1.** Näytteenottopisteet

Taulukossa 5.1. on annettu tarkempia tietoja näytteenottopisteistä. Siinä on esitetty vesisyvyys näytteenotto paikalla ja otetun sedimenttinäytteen paksuus.

**Taulukko 5.1.** Tarkempia tietoja sedimenttinäytteistä ja niiden ottopaikoista.

Numero	Näytteenottopaikka	Vesisyvyys	Näytteen paksuus
		[m]	[m]
1.	Näsiselkä	33,0	0,22
2.	Lielähti	31,0	0,22
3.	Naistenlahti	7,5	0,14
4.	Pyynikinsaari	42,0	0,18
5.	Naistenmatka	23,0	0,19
6.	Laitolahti	17,0	0,20
7.	Viinikanlahti	16,0	0,23

Näytteenoton yhteydessä tehtiin sedimenttinäytteistä aistinvaraisia havaintoja, jotka kirjattiin kenttälomakkeisiin (Liitteet 5–11). Huomioon otettiin sedimenttinäytteen eri kerrosten värit sekä värimuutosten esiintymissyvyydet, haju, pohjaeläinten esiintyminen ja sedimentin maalaji.

### 5.1.2. Analyysit

Kaikista sedimenttinäytteiden viipaleista määritettiin Jyväskylän yliopiston Ympäristöntutkimuskeskuksessa monobutyylitina, dibutyylitina, tributyylitina, tetrabutyylitina, monofenyylitina, difenyylitina, trifenyylitina, mono-oktyylitina, dioktyylitina, trioktyylitina, trisykloheksyylitina ja tributyyliitinan normalisoitu pitoisuus. Analyyseissä käytettiin sisäisen standardin menetelmää, joka perustuu standardiin ISO 17353: Water quality – Determination of selected organotin compounds – Gaschromatographic method. Sisäisenä standardina käytettiin tri-n-propyyliitinaa. Määritettävien yhdisteiden uuttamiseen sedimenttinäytteistä käytettiin etikkahappo-metanoliseosta. Tämän jälkeen uutetut organotinayhdisteet derivoitiin natriumtetraetyliboraatilla, josta yhdisteet uutettiin edelleen heksaaniin. Konsentroinnin jälkeen organotinayhdisteet erotettiin kaasukromatografisesti ja kvantitointi suoritettiin tinaisotooppien pitoisuuksien perusteella hyödyntäen sisäisen standardin menetelmää (GC/ICP-MS). Laadunvarmistuksessa käytettiin sertifioituja referenssimateriaaleja eli sedimenttinäytteissä sedimenttiä. Menetelmä on vertailukelpoinen muiden yleisesti käytettyjen organotinayhdisteiden määrittämenetelmien kanssa ja akkreditoitu sedimenttinäytteiden TBT- ja TPT-yhdisteille.

## 5.2. Kalanäytteet

Tutkimuksessa hyödynnetyt kalat pyydettiin Pyhä- ja Näsijärvestä lokakuun 2009 ja huhtikuun 2010 välisenä aikana. Analysoitaviksi kalalajeiksi valittiin hauki ja ahven, koska ne ovat yleisiä saaliskaloja ja niitä käytetään Suomessa ruokakaloina. Vuonna 2008 valmistuneessa Elintarviketurvallisuusvirasto Eviran tekemässä ”Orgaanisten

tinayhdisteiden pitoisuudet Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa” - tutkimuksessa selvitettiin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia muun muassa hauista ja ahvenista. Tämän tutkimuksen tulosten haluttiin olevan vertailukelpoisia Eviran tutkimusten tulosten kanssa.

### **5.2.1. Näytteenotto**

Kalat pyydettiin verkoilla ja tutkimukseen otettiin mukaan noin 1–2 kg painoisia haukia ja syömäkokoisia ahvenia, joiden nahka oli vahingoittumaton. Kalojen koot vaihtelivat hieman sen mukaan, minkä kokoisia onnistuttiin samaan saaliiksi. Nahan tuli olla vahingoittumaton kontaminaation välttämiseksi. Lisäksi näytteiden kontaminaatiota pyrittiin estämään välttämällä kalojen kosketusta metallin, värillisen muovin ja maalipintojen kanssa. Myös verkkoon kuolleet yksilöt hyväksyttiin mukaan tutkimusaineistoon.

Kalojen pyyntipaikkojen sijainnit numeroineen on esitetty kuvassa 5.2. Näsijärven puolella kalat saatiin Tervalahdesta (1). Pyhäjärven puolella kalat pyydettiin Pereen edustalta (2) ja Rajasalmelta Rajasaarista lounaaseen päin (3). Kalojen pyyntipaikoista ei ole esitetty tarkempia karttakuvia toisin kuin sedimenttinäytteenottopisteistä. Tämä johtuu siitä, että varsinkin ahvenet, mutta myös paikkauskolliset hauet, liikkuvat vesistöissä. Orgaanisten tinayhdisteiden analysointiin käytettiin yhteensä 39 kalaa, joista 24 oli ahvenia ja 15 haukia. Pyhäjärvestä Pereestä pyydettiin neljä ahventa ja viisi haukea ja Rajasalmelta 15 ahventa ja viisi haukea sekä Näsijärvestä Tervalahdesta pyydettiin viisi ahventa ja viisi haukea.





**Kuva 5.2.** Näytekalojen pyyntipaikat

Kalat käärittiin sanomalehteen kokonaisina heti pyynnin jälkeen ja pakastettiin. Näsijärvestä saatujen kalojen pakkaamiseen käytettiin osittain sanomalehden sijasta valkoista ja läpinäkyvää elintarvikemuovia. Lisäksi yksi Näsijärveltä saaduista hauista katkaistiin pakastettuna käyttäen talttaa ja puukkoa. Kalat säilytettiin pakastimessa -21 °C:ssa, kunnes kaikki näytekalat oli saatu pyydettyä. Sitten kalat toimitettiin yhdessä erässä analysoitavaksi niin, että ne pysyivät kuljetuksen aikana jäädytettynä.

### 5.2.2. Analyysit

Kalanäytteet analysoitiin Jyväskylän yliopiston Ympäristöntutkimuskeskuksessa kahdeksana kokoomanäytteenä, jolloin yhteen kokoomanäytteeseen käytettiin joko viisi haukea tai viisi ahventa. Tästä poikkeuksena oli Pyhäjärveltä Pereestä saaduista ahvenista tehty kokoomanäyte, jossa oli neljä ahventa. Kuhunkin kokoomanäytteeseen käytettiin vain samasta järvestä ja samasta paikasta pyydettyjä kaloja. Kokoomanäytteisiin otettiin kaikista kaloista samankokoinen näyte samasta kohdasta kalaa. Lisäksi kaloista poistettiin nahka ja sisälmykset.

Kokoomanäytteistä analysoitiin monobutyylitina, dibutyylitina, tributyylitina, monofenyylitina, difenyylitina, trifenyylitina ja dioktyylitina. Analyysissä käytettiin

samaa sisäisen standardin menetelmää kuin sedimenttinäytteidenkin organotinojen määrittämisessä. Menetelmä soveltuu muun muassa sedimenttinäytteille ja biologisille näytteille ja perustuu standardiin ISO 17353: Water quality – Determination of selected organotin compounds – Gaschromatographic method. Sisäisenä standardina käytettiin tri-n-propyylitinaa. Määritettävien yhdisteiden uuttamiseen kalanäytteistä käytettiin etikkahappo-metanoliseosta. Tämän jälkeen uutetut organotinayhdisteet derivoitiin natriumtetraetyliboraatilla, josta yhdisteet uutettiin edelleen heksaaniin. Konsentroinnin jälkeen organotinayhdisteet erotettiin kaasukromatografisesti ja kvantitointi suoritettiin tinaisotooppien pitoisuuksien perusteella hyödyntäen sisäisen standardin menetelmää (GC/ICP-MS). Laadunvarmistuksessa käytettiin sertifioituja referenssimateriaaleja eli kalanäytteissä kaloja. Menetelmä on vertailukelpoinen muiden yleisesti käytettyjen organotinayhdisteiden määritysmenetelmien kanssa ja akkreditoitu sedimenttinäytteiden TBT- ja TPT-yhdisteille.

## 6. TULOKSET

### 6.1. Sedimenttinäytteet

Sedimenttianalyysien tulokset on esitetty taulukoissa 6.1. ja 6.2. Taulukossa 6.1. on esitetty analyysitulokset Näsijärvestä otettujen sedimenttinäytteiden osalta.

**Taulukko 6.1.** Näsijärven sedimenttinäytteiden analyysitulokset

Näytteen- ottopaikka	Näytteen- ottosyvyys [cm]	Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuus [µg/kg]											
		MBT	DBT	TBT	TeBT	MPT	DPT	TPT	MOT	DOT	TRI	TOT	n-TBT
Näsijärvi, Näsiselkä	0-5	4	4	2	<1	1	1	1	2	1	<1	<1	1
	5-10	1	2	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
	10-15	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	15-20	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	20-22	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Näsijärvi, Lielähti	0-5	2	3	4	<1	1	<1	2	<1	<1	<1	<1	2
	5-10	1	2	8	<1	<1	<1	3	<1	<1	<1	<1	3
	10-15	1	1	4	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	2
	15-20	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	20-22	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Näsijärvi, Naisten- lahti	0-5	1	3	7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
	5-10	1	10	30	<1	2	1	3	<1	<1	<1	<1	16
	10-14	<1	1	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2

Taulukossa 6.2. on esitetty analyysitulokset Pyhäjärvestä otettujen sedimenttinäytteiden osalta. Sekä taulukossa 6.1. että taulukossa 6.2. analysoiduista orgaanisista tinayhdisteistä on käytetty lyhenteitä seuraavasti:

- MBT (monobutyyliitina)
- DBT (dibutyyliitina)
- TBT (tributyyliitina)
- TeBT (tetrabutyyliitina)
- MPT (monofenyliitina)
- DPT (difenyliitina)
- TPT (trifenyliitina)
- MOT (mono-oktyyliitina)
- DOT (dioktyyliitina)
- TRI (trisykloheksyyliitina)
- TOT (trioktyyliitina)
- n-TBT (tributyyliitina, normalisoitu pitoisuus)

**Taulukko 6.2. Pyhäjärven sedimenttinäytteiden analyysitulokset**

Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuus [µg/kg]													
Näytteen- ottopaikka	Näytteen- ottosyvyys [cm]	MBT	DBT	TBT	TeBT	MPT	DPT	TPT	MOT	DOT	TRI	TOT	n-TBT
Pyhäjärvi, Pyynikin- saari	0-5	3	36	400	<1	3	<1	1	<1	1	<1	<1	230
	5-10	1	26	1200	5	15	1	<1	1	<1	<1	<1	920
	10-15	<1	9	390	1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	340
	15-18	1	2	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3
Pyhäjärvi, Naisten- matka	0-5	2	5	4	<1	1	<1	<1	1	1	<1	<1	6
	5-10	1	8	12	<1	<1	<1	1	<1	1	<1	<1	12
	10-15	1	18	150	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	130
	15-19	1	26	250	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	240
Pyhäjärvi, Laitolahti	0-5	1	2	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
	5-10	1	2	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2
	10-15	<1	1	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4
	15-20	1	2	5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5
Pyhäjärvi, Viinikan- lahti	0-5	2	4	8	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	2
	5-10	1	2	4	<1	<1	<1	<1	2	1	<1	<1	1
	10-15	1	2	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5
	15-20	1	2	11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4
	20-23	1	2	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5

Näytteissä havaittujen orgaanisten tinayhdisteiden määrät on esitetty mikrogrammoina kilossa analysoitua sedimenttinäytettä. Analyyseissä käytettiin määrittämisrajana yhtä mikrogrammaa kilossa, joten taulukoissa 6.1. ja 6.2. merkintä <1 tarkoittaa, että kyseistä yhdistettä on ollut näytteessä alle määrittämisrajan. Toteamisraja orgaanisille tinayhdisteille on 0,1–0,3 µg/kg yhdisteestä riippuen, mutta tällöin tuloksiin sisältyy merkittävä epävarmuus (Witick, 2010). Huomattavan epävarmuuden vuoksi määrittämisrajaksi on valittu 1 µg/kg. Jokaisesta näytteenottopaikasta on esitetty erikseen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet eri syvyyksillä sedimentissä.

Taulukoista 6.1. ja 6.2. nähdään, että sekä Näsijärvestä että Pyhäjärvestä otetuista sedimenttinäytteistä löydettiin orgaanisia tinayhdisteitä. TRI:a ja TOT:a lukuun ottamatta kaikkia analysoituja organotinayhdisteitä oli määrittämisrajan ylittäviä pitoisuuksia kummastakin järvestä otetuissa näytteissä, paitsi Näsijärven osalta TeBT:tä. Butyyylitinoja lukuun ottamatta orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet olivat kuitenkin matalia.

### 6.1.1. Näsijärven sedimentit

Näsijärvestä, samoin kuin Pyhäjärvestä, löydettiin TBT:tä, DBT:tä ja MBT:tä kaikista näytteenottopisteistä, kuten taulukosta 6.1. nähdään. Yleisesti pitoisuudet olivat Näsijärvestä otetuissa sedimenttinäytteissä pienemmät kuin Pyhäjärvestä otetuissa sedimenttinäytteissä. TBT:tä löytyi suurimmissa pitoisuuksissa Naistenlahden näytteenottopisteestä, minkä lisäksi sitä havaittiin myös Lielahden ja Näsiselän näytteenottopisteissä. Näsiselän näytteenottopisteessä TBT:tä oli huomattavasti vähemmän kuin Lielahden näytteenottopisteessä. Myös DBT:tä oli Näsijärven puolella eniten Naistenlahdessa. TBT:n havaituista pitoisuuksista poiketen toiseksi eniten



DBT:tä löydettiin Näsiselältä ja vähiten Lielahdesta. Ero Näsiselän ja Lielahden DBT -pitoisuuksissa on kuitenkin erittäin pieni. MBT:n havaitut pitoisuudet kasvoivat päinvastaisessa järjestyksessä TBT:n pitoisuuksiin verrattuna. MBT:tä oli eniten Näsiselällä, toiseksi eniten Lielahdessa ja vähiten Naistenlahdessa. TeBT:tä ei esiintynyt Näsijärvestä otetuissa sedimenttinäytteissä. Fenyylitinoista suurimmat pitoisuudet Näsijärvellä olivat TPT:llä toisin kuin Pyhäjärvellä. Eniten TPT:tä löydettiin Lielahdesta otetusta sedimenttinäytteestä. Naistenlahden sedimentistä löytyi TPT:tä enemmän kuin Näsiselän sedimentistä. TPT:n jälkeen fenyylitinoista esiintyi eniten MPT:tä, jonka suurin pitoisuus havaittiin Naistenlahdessa. Lielahdessa ja Näsiselällä havaittiin saman verran MPT:tä. DPT:tä löydettiin vain Naistenlahden ja Näsiselän sedimenttinäytteistä, molemmista saman verran. Kaikki MPT:n ja DPT:n pitoisuudet olivat kuitenkin pieniä Näsijärvellä. MOT:tä ja DOT:tä löydettiin Näsijärven sedimenteistä vain Näsiselän näytteenottopisteistä.

Kaikissa kolmessa Näsijärveltä otetussa sedimenttinäytteessä MBT:n pitoisuus pieneni syvemmälle mentäessä. DBT:n osalta sama ilmiö oli havaittavissa Lielahden ja Näsiselän näytteissä. TBT:n pitoisuus puolestaan pieneni syvemmälle mentäessä vain Näsiselän sedimenttinäytteessä. Lisäksi MPT:tä, DPT:tä, TPT:tä, MOT:ta ja DOT:tä havaittiin Näsiselän osalta vain sedimentin pinnasta otetussa näyteviipaleessa. Muutoin sedimenttinäytteissä ei ollut havaittavissa pitoisuuksien pienentymistä tai suurentumista näytteenottosyvyyden mukana. Naistenlahden sedimenttinäytteessä sekä MPT:tä, DPT:tä, että TPT:tä löydettiin vain keskimmäisestä sedimenttiviipaleesta. Lielahdesta löydettyjä MPT:tä ja TPT:tä esiintyy kumpaakin sedimenttinäytteen pinnassa. TPT:tä oli myös syvemmällä näytteessä.

### **6.1.2. Pyhäjärven sedimentit**

Orgaanisista tinayhdisteistä suurimmissa pitoisuuksissa esiintyi taulukoiden 6.1. ja 6.2. mukaan TBT:tä, jota löydettiin eniten Pyhäjärvestä Pyynikinsaaren näytteenottopisteestä ja toiseksi eniten Pyhäjärvestä Naistenmatkan näytteenottopisteestä. Taulukosta 6.2. nähdään, että Pyhäjärven puolella myös Viinikanlahdesta ja Laitolahdesta otetuissa näytteissä havaittiin TBT:n pitoisuuksia, joista Laitolahden näytteen pitoisuudet olivat pienemmät. TBT:n jälkeen yleisimmin esiintyi DBT:tä, jota havaittiin TBT:n tavoin kaikista Pyhäjärven pisteistä otetuissa näytteissä. Myös DBT:tä esiintyi Pyhäjärven osalta suurimmissa pitoisuuksissa Pyynikinsaaren sedimenttinäytteessä. Toiseksi eniten DBT:tä havaittiin Naistenmatkasta, sitten Viinikanlahdesta ja vähiten Laitolahdesta. TBT:n ja DBT:n jälkeen yleisimmin, joskin pienemmissä pitoisuuksissa, esiintyi MBT:tä, jota oli myös kaikissa Pyhäjärven näytteenottopisteissä. Suurin MBT:n pitoisuus Pyhäjärven sedimenttinäytteistä löydettiin Pyynikinsaaresta. Pienin pitoisuus havaittiin myös MBT:n tapauksessa Laitolahden näytteestä. TeBT:tä esiintyi Pyynikinsaareissa ja Naistenmatkassa; Pyynikinsaareissa suuremmassa pitoisuudessa. Fenyylitinoista suurimmassa pitoisuudessa esiintyi MPT, jonka suurin pitoisuus havaittiin Pyhäjärven

Pyynikinsaaren näytteenottopisteessä. MPT:tä esiintyi myös Naistenmatkassa. DPT:tä ja TPT:tä löydettiin pienissä pitoisuuksissa Pyynikinsaaren näytteestä ja lisäksi TPT:tä oli Naistenmatkan sedimentissä. MOT:tä ja DOT:tä havaittiin hyvin pieniä pitoisuuksia kaikissa muissa Pyhäjärven näytteenottopisteissä paitsi Laitolahdessa.

Sekä Viinikanlahden että Naistenmatkan sedimenttinäytteessä suurin MBT:n pitoisuus oli ensimmäisessä viipaleessa sedimentin pinnalta katsoen. Samoin oli myös DBT:n osalta Viinikanlahden näytteessä sekä Pyynikinsaaren näytteessä. TBT:n pitoisuuksia tarkasteltaessa huomattiin, että Naistenmatkassa ja Laitolahdessa yhdisteen pitoisuus kasvoi sedimenttinäytteissä syvemmälle mentäessä. Muiden organotinayhdisteiden ja Pyhäjärven sedimenttinäytteiden osalta ei ollut havaittavissa selkeää pitoisuuden kasvua syvemmälle tai sedimentin pintaa kohti mentäessä. TeBT:tä havaittiin Pyynikinsaaresta otetussa sedimenttinäytteessä keskivaiheilla ja Naistenmatkasta otetussa sedimenttinäytteessä pohjimmaisessa viipaleessa. MPT:tä puolestaan oli sekä Pyynikinsaaressa, että Naistenmatkassa näytteen yläosassa. DPT:tä esiintyi Pyynikinsaaren näytteessä keskivaiheilla, kuten myös TPT:tä Naistenmatkan näytteessä. Pyynikinsaarella TPT:tä oli näytteen sedimentin pintaa lähinnä olevassa viipaleessa. MOT:tä havaittiin Viinikanlahden ja Naistenmatkan sedimenttinäytteissä yläosassa ja Pyynikinsaaren sedimenttinäytteessä keskivaiheilla. Pyynikinsaaressa ja Naistenmatkassa DOT:tä oli näytteen yläosassa, joskin pitoisuuksia havaittiin Naistenmatkassa myös syvemmälle mentäessä. Viinikanlahdella TOT:tä oli näytteen puolen välin yläpuolella.

## 6.2. TBT:n ja TPT:n hajoamisen tarkastelu

Kaikista sedimenttinäytteistä tarkasteltiin TBT:n hajoamista. Myös TPT:n hajoamista tarkasteltiin, vaikka sen pitoisuudet olivat matalia. TPT:n hajoamisen tarkasteluun ei otettu mukaan Viinikanlahden ja Laitolahden näytteenottopisteitä, sillä niistä ei löydetty TPT:tä. Tarkastelussa oletettiin sedimenttinäytteistä löydettyjen MBT:n ja DBT:n olevan TBT:n hajoamistuotteita ja samoin MPT:n ja DPT:n olevan TPT:n hajoamistuotteita. On myös mahdollista, että MBT:tä, DBT:tä, MPT:tä ja DPT:tä on päätenyt sedimenttiin suoraan, eivätkä ne ole muodostuneet TBT:n ja TPT:n hajoamisen seurauksena. Kuitenkin, mikäli sedimenttiin päätenyt TBT tai TPT hajoaa, sedimentistä tulisi löytyä sen hajoamistuotteita. Epäorgaaninen tina on TBT:n ja TPT:n lopullinen hajoamistuote, mutta sitä ei ole otettu huomioon tarkastelussa. TBT:lle on laskettu BDI yhtälön (1) mukaisesti ja TPT:lle on laskettu PhDI yhtälön (2) mukaisesti (taulukko 6.3.). Laskennassa on käytetty yhdisteiden pitoisuutena eri syvyyksillä havaittujen pitoisuuksien keskiarvoa.

**Taulukko 6.3.** TBT:n suhteen lasketut BDI- ja PhDI -arvot.

Numero	Näytteenottoaikka	BDI	PhDI
1	Näsiselkä	4,67	2,00
2	Lielähti	0,71	0,17
3	Naistenlahti	0,40	1,00
4	Pyynikinsaari	0,04	19,00
5	Naistenmatka	0,15	1,00
6	Laitolahti	0,83	
7	Viinikanlahti	0,34	

Taulukosta 6.3. nähdään, että kaikissa havaintopisteissä TBT:n hajoamisindeksin arvo on alle yhden. Tämä merkitsee sitä, että joko hajoaminen on ollut hidasta tai TBT:tä on päässyt sedimentteihin lähimenneisyydessä. TPT:n hajoamisindeksi on puolestaan ainoastaan yhdessä pisteessä alle yhden eli TPT:n hajoaminen on ollut huomattavasti nopeampaa tai sitä on päätyntä sedimentteihin jo pidemmän aikaan sitten.

### 6.3. Kalanäytteet

Tutkituista Näsi- ja Pyhäjärveltä pyydytyistä hauki- ja ahvenkokoomanäytteistä löydetty orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet ovat taulukon 6.4. mukaiset.

**Taulukko 6.4.** Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet kaloissa.

Pyyntipaikka	Näyte	Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuus [µg/kg]						
		MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT	DOT
Näsijärvi, Tervalahti	Ahven	0,6	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	3,5	<0,5
Näsijärvi, Tervalahti	Hauki	0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	2,2	<0,5
Pyhäjärvi, Pere	Ahven	0,5	0,9	1,5	<0,5	<0,5	3,3	<0,5
Pyhäjärvi, Pere	Hauki	<0,5	0,8	0,6	<0,5	<0,5	1,9	<0,5
Pyhäjärvi, Rajasalmi	Ahven	<0,5	0,6	0,7	<0,5	<0,5	3,4	<0,5
Pyhäjärvi, Rajasalmi	Ahven	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	2,6	<0,5
Pyhäjärvi, Rajasalmi	Ahven	<0,5	0,6	0,5	<0,5	<0,5	2,8	<0,5
Pyhäjärvi, Rajasalmi	Hauki	<0,5	0,8	0,8	<0,5	<0,5	1,3	<0,5

Taulukossa 6.4. analysoiduista orgaanisista tinayhdisteistä on käytetty lyhenteitä seuraavasti:

- MBT (monobutyyliini)
- DBT (dibutyyliini)
- TBT (tributyyliini)

- MPT (monofenyylitina)
- DPT (difenyylitina)
- TPT (trifenyylitina)
- DOT (dioktyylitina)

Kalakokoomanäytteissä havaittujen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet on ilmoitettu mikrogrammoina kilossa tuorepainoa kohti. Määritysrajana orgaanisille tinayhdisteille käytettiin 0,5 µg/kg, joten merkintä <0,5 tarkoittaa, että kyseisen yhdisteen pitoisuus näytteessä on ollut alle määritysrajan.

Taulukosta 6.4. nähdään, että analysoiduista kalanäytteistä löydettiin orgaanisia tinayhdisteitä. MPT:tä, DPT:tä ja DOT:tä lukuun ottamatta orgaanisia tinayhdisteitä havaittiin sekä ahvenissa että hauissa ja kummankin tutkimuksessa mukana olleen järven osalta, paitsi TBT:tä Näsijärvestä pyydytyissä kaloissa.

### 6.3.1. Näsijärven kalat

Näsijärveltä haukia ja ahvenia pyydettiin vain yhdestä paikasta, Tervalahdesta. Tervalahdesta saaduista hauista ja ahvenista tehdyistä kokoomanäytteistä löydettiin kummastakin MBT:tä, DBT:tä ja TPT:tä määritysrajan ylittävissä pitoisuuksissa. Ahvennäytteessä MBT:tä ja DBT:tä oli saman verran ja TPT:tä huomattavasti enemmän. Haukinäytteessä MBT:tä oli hieman vähemmän kuin DBT:tä ja TPT:tä kaikista eniten. MBT:n ja DBT:n pitoisuudet olivat suunnilleen samat sekä ahven- että haukinäytteessä, mutta ahvennäytteessä oli haukinäytettä enemmän TPT:tä.

### 6.3.2. Pyhäjärven kalat

Pyhäjärveltä haukia ja ahvenia pyydettiin kahdesta paikasta, Pereestä ja Rajasalmelta. Pereestä otettiin yksi hauki- ja yksi ahvenkokoomanäyte, kun taas Rajasalmelta haukikokoomanäytteitä oli yksi ja ahvenkokoomanäytteitä kolme. Preen ahvennäyte oli ainoa Pyhäjärveltä otettu kalanäyte, jossa havaittiin MBT:tä. Preen ahvennäytteessä butyyliinien pitoisuus kasvoi järjestyksessä MBT, DBT, TBT. TPT:tä siinä oli selvästi enemmän kuin mitään yksittäistä butyyliinää. Preen haukinäytteessä oli ahvennäytteestä poiketen enemmän TBT:tä kuin DBT:tä. Tässäkin näytteessä TPT:tä oli MBT:tä ja TBT:tä enemmän, mutta kuitenkin pienemmässä pitoisuudessa kuin ahvennäytteessä. Rajasalmen ahvennäytteissä oli kaikissa saman verran DBT:tä. TBT:n pitoisuudet kuitenkin vaihtelivat niissä. Niistä yhdessä ei havaittu määritysrajan ylittävää pitoisuutta TBT:tä, toisessa se oli suurempi kuin DBT:n pitoisuus ja kolmannessa pienempi kuin DBT:n pitoisuus. Kaikissa kolmessa Rajasalmen ahvenkokoomanäytteessä TPT:tä havaittiin eri määrä, mutta pitoisuus oli jokaisessa suurempi kuin minkään yksittäisen butyyliinän pitoisuus. Rajasalmen haukikokoomanäytteessä DBT:n ja TBT:n havaitut pitoisuudet olivat yhtä suuret. Nämä pitoisuudet olivat suuremmat kuin Rajasalmen ahvenkokoomanäytteissä havaitut

pitoisuudet. Rajasalmen haukinäytteessä havaittiin enemmän TPT:tä kuin DBT:tä tai TBT:tä. Tämä TPT:n pitoisuus oli kuitenkin pienempi kuin Rajasalmen ahvenkokoomanäytteissä havaittu pitoisuus.

#### 6.4. TBT:n ja TPT:n biomagnifikaation tarkastelu

Näsijärven ja Pyhäjärven kalakokoomanäytteiden analyysitulosten avulla tarkasteltiin TBT:n ja TPT:n biomagnifikaatiota ravintoketjussa. BMF laskettiin kummallekin yhdisteelle yhtälön (9) mukaisesti. Tässä oletettiin haukien käyttävän ahvenia ravintonaan. TBT:n biomagnifikaatiota ei voitu tarkastella Näsijärvestä saatujen kalojen avulla, sillä niissä ei havaittu TBT:tä määritysrajan ylittävässä pitoisuudessa. Myös yhdessä Pyhäjärveltä Rajasalmelta pyydetystä ahvenkokoomanäytteessä TBT:n pitoisuus ei ylittänyt määritysrajaa. Rajasalmen kokoomanäytteille on laskettu kaksi eri BMF:n arvoa TBT:lle ja TPT:lle, siten että kummankin arvon laskemisessa käytettiin samaa haukikokoomanäytettä. TBT:lle ja TPT:lle saadut BMF:n arvot on esitetty taulukossa 6.5.

*Taulukko 6.5. BMF laskettuna TBT:lle ja TPT:lle*

Pyyntipaikka	BMF	
	TBT	TPT
Näsijärvi, Tervalhti		0,63
Pyhäjärvi, Pere	0,40	0,54
Pyhäjärvi, Rajasalmi	1,14	0,38
Pyhäjärvi, Rajasalmi		0,50
Pyhäjärvi, Rajasalmi	1,60	0,46

Taulukon 6.5. mukaan Rajasalmen kokoomanäytteiden perusteella TBT näyttäisi biomagnifikoituvan ravintoketjussa. Pyhäjärven Pereen kokoomanäytteiden perusteella näin ei näyttäisi olevan. TPT ei näytä biomagnifikoituvan missään kokoomanäytteissä.

## 7. TULOSTEN TARKASTELU

Kummankin tässä tutkimuksessa mukana olleen järven rannoilla on menneinä vuosikymmeninä sijainnut useita teollisuuslaitoksia. Suurin osa teollisuudesta on lopettanut toimintansa, mutta vielä nykyäänkin osa laitoksista on toiminnassa ja uusia laitoksia on perustettu. Osasta teollisuuslaitoksia on laskettu jätevesiä ja jäähdytysvesiä järviin joko käsiteltyinä tai käsittelemättöminä. Näiden vesien mukana orgaanisia tinayhdisteitä on mahdollisesti päätyneet vesistöihin ja lopulta niiden sedimentteihin ja eliöstöön, kuten kaloihin. On myös mahdollista, että teollisuuslaitoksilta on tahattomasti päässyt vuotamaan ympäristöön haitallisia yhdisteitä, jotka joko pintavalunnan tai ojien vesien mukana ovat päätyneet järviin. Järviin on laskettu vesiä myös niiden rantojen läheisyydessä sijainneilta yhdyskuntajätevedenkäsittelylaitoksilta. Lisäksi järvien rantojen läheisyydessä on toiminut kaatopaikkoja. Pyhäjärvellä ja Näsijärvellä on myös satama-alueita.

Orgaanisten tinayhdisteiden mahdollisia lähteitä selvitettiin saatavissa olevien asiakirjojen, kuten ympäristölupien ja vesioikeuden päätösten avulla. Tutkimusten pohjalta ei voida osoittaa mitään tiettyjä teollisuuslaitoksia tai muita lähteitä, joista orgaanisia tinayhdisteitä olisi voinut päätyä sedimentteihin tai kaloihin. Orgaanisten tinayhdisteiden lähteiden varmistamiseksi tarvitaan tarkempia tutkimuksia, joita ei ollut mahdollista tehdä tämän työn puitteissa. Kappaleessa 2.2. on käsitelty yleisesti teollisuuden aloja ja muita toimintoja, joissa on hyödynnetty orgaanisia tinayhdisteitä.

### 7.1. Sedimenttinäytteet

Koska makean veden sedimenteille ei ole esitetty raja-arvoja pilaantuneisuuden arvioimiseksi, hyödynnettiin Ympäristöministeriön Ruoppaus- ja läjitysohjeessa (2004) julkaisemia laatukriteereitä suolaisen veden ruoppausmassoille. Laatukriteerit ovat orgaanisista tinayhdisteistä annettu vain TBT:lle, mutta koska tässä oletettiin TBT:n olevan muita butyyliitinan muotoja sekä MPT:tä ja DPT:tä haitallisempaa ja TPT:n haitallisuuden olevan verrattavissa TBT:n haitallisuuteen, laatukriteereitä sovellettiin myös näihin organotinoihin. MOT:n, DOT:n, TRI:n ja TOT:n osalta havaitut pitoisuudet olivat niin pieniä, että niiden oletettiin olevan merkityksettömiä. Ruoppaus- ja läjitysohjeessa annettu alempi taso TBT:n pitoisuudelle sedimentissä on 3 µg/kg kuiva-ainetta (taulukko 3.3.). Suurin osa tässä tutkimuksessa havaituista organotinayhdisteistä esiintyi pitoisuudessa, joka on tätä tasoa pienempi. Siten sedimenttejä voidaan pitää näiden yhdisteiden osalta kyseiseltä näytteenottokohdalta haitattomina. Ruoppaus- ja läjitysohjeessa esitetty ylempi taso TBT:n pitoisuudelle

sedimentissä on 200 µg/kg kuiva-ainetta (taulukko 3.3.) Alemman ja ylemmän tason välille sijoittui useita eri syvyyksiltä otettuja näyteviipaleita muutaman organotin kohdalla. Näitä sedimenttinäytteitä voidaan pitää mahdollisesti pilaantuneina. Kahdessa näytteenottopisteessä esiintyi TBT:tä pitoisuudessa, joka ylittää ylemmän tason. Näiden havaintopisteiden sedimentit ovat pilaantuneita niiden yhdisteiden osalta, joiden pitoisuudet ylittävät ylemmän tason.

Koska laatukriteerit ovat esitetty vain merialueiden sedimenteille, otettiin huomioon erot orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymisessä makeassa ja suolaisessa vesiympäristössä. Makean veden sedimenteissä on paljon orgaanista hiiltä eri muodoissa, kuten POM:ina tai AOM:ina, johon orgaaniset tinayhdisteet helposti sitoutuvat. Lisäksi makeassa vedessä ei ole suolaisessa vedessä orgaanisten tinayhdisteiden ja meriveden ionien välillä esiintyvää kilpailua sitoutumispaikoista. Tämän perusteella voidaan olettaa orgaanisten tinayhdisteiden sitoutuvan helpommin makean veden sedimenttiin. Lisäksi orgaanisten tinayhdisteiden desorptio makean veden sedimenteistä on vähäisempää kuin desorptio suolaisen veden sedimenteistä. Siten voidaan olettaa, että sedimentissä olevat orgaaniset tinayhdisteet eivät siirry sedimenteistä vesifaasiin ja siten eliöiden saataville yhtä helposti kuin suolaisessa vedessä, minkä vuoksi suolaiselle vesiympäristölle asetettujen laatukriteerien oletettiin olevan riittäviä myös makean veden ympäristölle. Kuitenkin myös pH:lla on vaikutusta orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymiseen sedimenteissä. Näsijärvellä Lielahden sedimenttinäytteenottopisteessä vuonna 2007 pH vaihteli 6,5 ja 7,3 välillä ajankohdasta ja syvyydestä riippuen (Perälä, 2008). Pyhäjärvellä vuonna 2007 Pyynikinsaaren sedimenttinäytteenottopisteessä pH vaihteli 6,5 ja 7,4 välillä ja Naistenmatkan sedimenttinäytteenottopisteessä 6,5 ja 7,3 välillä (Perälä, 2008). Siten Näsijärvessä ja Pyhäjärvessä pH on noin TBT:n ja TPT:n  $pK_a$ :n arvojen suuruinen tai suurempi. Veden pH:n ollessa lähellä yhdisteen  $pK_a$ :ta tai sitä pienempi, yhdistettä sitoutuu sedimenttiin sähköisillä vuorovaikutuksilla. Veden pH:n kasvaessa  $pK_a$ :ta suuremmaksi TBT:n ja TPT:n adsorptio tapahtuu hydrofobisuuden ajamana, jolloin sitoutuminen on heikompaa. Kuitenkin TBT:tä adsorboituu savisedimentteihin parhaiten pH:n ollessa kuudesta seitsemään. pH:n noustessa yli seitsemään TBT:n desorptio sedimentistä lisääntyy. Tämän perusteella voidaan olettaa orgaanisten tinayhdisteiden sitoutuneen kohtuullisen hyvin Näsijärven ja Pyhäjärven sedimentteihin, vaikkakin on mahdollista, että myös desorptiota tapahtuu.

Osassa sedimenttinäytteitä orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet suurenevät syvemmälle mentäessä ja osassa pienenevät. Kaikista tässä tutkimuksessa otetuista sedimenttinäytteistä löydettiin orgaanisia tinayhdisteitä sedimentin pintakerroksesta eli 0–5 cm syvyydeltä otetusta viipaleesta. Mikäli orgaanisten tinayhdisteiden joutumisesta sedimenttiin olisi kulunut jo pidempi aika, yhdisteiden olisi voinut olettaa peittyneen puhtaalla sedimentillä sedimentaation vaikutuksesta. Näsijärvellä sijaitsevaa Naistenlahden näytteenottopistettä lukuun ottamatta kaikki näytteenottopisteet sijaitsivat syvänteissä, jotka ovat vesisyvyydeltään 16–42 m. Syvänteissä tulisi olla hyvät sedimentaatio-olosuhteet sillä aallokon toiminta ei pääse vaikuttamaan syvällä olevaan

sedimenttiin. Siten ennakko-oletuksena oli, ettei orgaanisia tinayhdisteitä löytyisi aivan sedimentin pinnasta. On todennäköistä, että orgaaniset tinayhdisteet eivät ole päätyneet sedimentteihin lähimenneisyydessä. Orgaanisten tinayhdisteiden löytyminen sedimentin pintakerroksesta voi myös johtua erittäin hitaasta sedimentaatiosta tai sedimenttiin kohdistuneista häiriöistä. Näsijärvellä ja Pyhäjärvellä uutta sedimenttiä sedimentoituu vesistön pohjalle noin 0,5 cm vuodessa, joten sedimentaatio on hidasta (Poikonen, 2010). Sedimentteihin on voinut kohdistua häiriöitä ihmisen toiminnasta, kuten liikennöinnistä, kalastuksesta ja rakentamisesta, tai eliöiden toiminnasta. Mahdollisia eliöiden sedimenttiin kohdistamia häiriötä aiheutuu biohuuhtelusta ja bioturbaatiosta. Myös diffuusiolla saattaa olla vaikutusta orgaanisten tinayhdisteiden jakaantumiseen sedimenttinäytteessä. On myös otettava huomioon, että sedimenttinäyte on analysoitu viiden senttimetrin viipaleissa, jolloin on mahdollista, että esimerkiksi 0–5 cm syvyydeltä otetussa viipaleessa on ollut orgaanisia tinayhdisteitä vain sen alimmissa kerroksissa. Kaikkien havaintopisteiden sedimenttinäytteiden analyysituloksia on käsitelty tarkemmin erikseen.

Mahdollisia virhelähteitä sedimenttinäytteiden analyysituloksissa ovat näytteenotto, näytteiden säilytys ja kuljetus sekä analysointi. Näytteenotossa sedimenttinäytteet ovat voineet kontaminoitua näytteenottimesta, muovialustasta sekä näytteen siirtämiseen käytetystä rosterilusikasta. Välineet olivat kuitenkin puhdistettu asianmukaisesti ennen näytteenottoa ja lusikka huuhdeltiin kaikkien osanäytteiden välillä. Säilytyksessä, kuljetuksessa ja analysoinnissa virhettä tuloksiin on voinut aiheutua näytteen mahdollisesta väärästä käsittelystä.

#### **7.1.1. Näsijärvi, Näsiselkä**

Näsiselän havaintopisteestä otetussa sedimenttinäytteessä alemman tason ylittäviä pitoisuuksia esiintyi MBT:n ja DBT:n osalta näytteen 0–5 cm syvyydeltä otetussa viipaleessa. Sedimenttinäyte voi siten olla pilaantunut MBT:llä ja DBT:llä. Muilla syvyyksillä, joilla MBT:tä (5–10 cm) ja DBT:tä (5–22 cm) havaittiin, pitoisuudet alittivat alemman tason. Myös muiden havaittujen yhdisteiden, TBT, MPT, DPT, TPT, MOT, DOT, pitoisuudet olivat alemmaa tasoa matalammat. TBT:tä, mukaan lukien TBT:n normalisoitu pitoisuus, löydettiin sedimenttinäytteen kahdesta ylimmästä viipaleesta eli 0–5 cm ja 5–10 cm syvyyksiltä ja muita mainittuja organotinoja ylimmästä viipaleesta (0–5 cm).

Näsiselän sedimenttinäytteestä lasketuiksi hajoamisindekseiksi, DBI ja PhDI, saatiin 4,67 ja 2,00. DBI-arvon mukaan TBT on hajonnut nopeasti ja PhDI-arvon mukaan TPT on hajonnut keskimääräisellä nopeudella, mikäli näytteessä esiintyvät MBT, DBT, MPT ja DPT ovat sedimentissä TBT:n ja TPT:n hajoamisen tuloksena. Sedimenttinäytteessä oli siis enemmän TBT:n ja TPT:n hajoamistuotteita kuin itse yhdistettä. DBT:tä oli sedimenttinäytteessä huomattavasti syvemmällä kuin TBT:tä ja MBT:tä, mistä voisi päätellä DBT:tä joutuneen sedimenttiin suoraan, eikä vain TBT:n hajoamistuotteena. Toisaalta on myös mahdollista, että syvemmällä sedimentissä ollut TBT on hajonnut



kokonaan DBT:ksi, mutta DBT ei ole vielä hajonnut MBT:ksi. Suuret hajoamisindeksien arvot voivat myös kertoa siitä, että TBT:tä ja TPT:tä on päätyntyt sedimenttiin jo pitkän aikaa sitten. Tätä oletusta ei kuitenkaan tue kaikkien pitoisuuksien löytyminen sedimenttinäytteestä otetusta ylimmäisistä viipaleesta.

Näytteenoton kenttälomakkeesta (liite 5) nähdään, että sedimenttinäytteen ensimmäiset kuusi senttimetriä on ollut väriltään ruskeaa, seuraava yksi senttimetri harmaata, seuraavat yhdeksän senttimetriä mustaa ja loput jälleen harmaata. Tästä voitiin päätellä sedimentissä olevan sekä orgaanista ainetta että savea, joihin molempiin orgaaniset tinayhdisteet kiinnittyvät helposti. Musta alue voi tarkoittaa, että sedimentissä on siltä osin hapettomat olosuhteet, jolloin orgaanisten tinayhdisteiden hajoaminen on hidasta. Mustan alueen syvyydellä ei kuitenkaan havaittu paljoakaan organotinoja, vaan suuremmat pitoisuudet olivat sen yläpuolella.

Näsiselän näytteenottopiste, kuten myös Naistenmatkan näytteenottopiste, otettiin tutkimukseen mukaan, jotta voidaan selvittää orgaanisten tinayhdisteiden kulkeutumista ja taustapitoisuutta. Orgaanisten tinayhdisteiden ei oletettu juurikaan kulkeutuvan vesiympäristössä, joten Näsiselältä ei odotettu löydettävän organotinoja. Tulosten perusteella näyttää kuitenkin siltä, että orgaanisia tinayhdisteitä on kulkeutunut Näsiselän näytteenottopisteelle, sillä näytteenottopisteen läheisyydessä ei ole oletettavia orgaanisten tinayhdisteiden lähteitä.

### 7.1.2. Näsijärvi, Lielahdi

Lielahden sedimenttinäytteestä löydettiin kolmesta pintaa lähinnä otetusta viipaleesta eli ensimmäisten 15 cm matkalta TBT:tä pitoisuuksissa, jotka ylittivät alemman tason. Normalisoidun TBT:n pitoisuudet olivat alempaa tasoa suuremmat vain 5–10 cm syvyydellä. Sedimenttinäytteestä löydettiin myös MBT:tä ja DBT:tä, joiden pitoisuudet olivat alempaa tasoa matalammat lukuun ottamatta DBT:n alemman tason ylittävää pitoisuutta sedimenttinäytteen pinnassa. Näytteessä havaittiin myös fenyylietinoja. TPT:tä oli sedimentin pinnasta katsottuna ensimmäisen 15 cm matkalla, mutta vain 5–10 cm syvyydellä alemman tason ylittävä pitoisuus. MPT:n sedimenttinäytteen pinnasta löydetty pitoisuus jäi alle alemman tason. Sedimenttinäyte on mahdollisesti pilaantunut DBT:llä, TBT:llä ja TPT:llä.

Lielahden näytteenottopisteestä otetulle sedimenttinäytteelle lasketuksi DBI-arvoksi saatiin 0,71, josta päätellen TBT:n hajoaminen on ollut hidasta tai vaihtoehtoisesti TBT:tä on joutunut sedimenttiin lähimenneisyydessä. Myös DBT:n ja TBT:n pitoisuuksien löytyminen sedimentin pintakerroksista viittaa siihen, että TBT:tä on joutunut sedimenttiin lähiaikoina, sillä puhdas sedimentti olisi peittänyt pitkän aikaa sitten sedimenttiin päätyneet yhdisteet. Sedimenttinäytteen PhDI:ksi saatiin 0,17. Lielahden sedimenttinäyte on ainoa tässä tutkimuksessa otettu sedimenttinäyte, jossa PhDI oli alle yhden. PhDI-arvosta voitiin päätellä hajoamisen olleen hidasta myös TPT:n osalta tai TPT:tä joutuneen sedimenttiin lähimenneisyydessä. Yhdisteiden löytyminen sedimenttinäytteen pintakerroksista voi selittyä myös sedimenttiin

kohdistuneilla häiriöillä, jotka ovat nostaneet yhdisteitä sedimentin pintakerrokseen. Orgaanisia yhdisteitä voi nousta pintaan myös diffuusion vaikutuksesta. Todennäköisesti suurin syy orgaanisten tinayhdisteiden löytymiseen näytteen pinnasta on hidask sedimentaatio.

Näytteenoton kenttälomakkeen (liite 6) mukaan sedimenttinäyte on ollut ensimmäisten 12 senttimetrin osalta ruskeaa ja sitä syvemmällä mustaa. Musta osuus sedimenttinäytteestä voi olla hapetonta, jolloin olosuhteet eivät ole suotuisat orgaanisten tinayhdisteiden hajoamiselle. Siten yhdisteet ovat voineet olla sedimentissä jo pidempään, mutta hitaan hajoamisen takia ne eivät ole poistuneet. Tosin suurin osa löydetyistä pitoisuuksista oli mustan osuuden yläpuolella. Pinnassa oleva ruskea osuus voi olla orgaanista ainetta, johon organotinat helposti kiinnittyvät. Tampereen seudun yhteistarkkailun (2008) mukaan Lielahden näytteenottopisteessä sedimentissä on enemmän orgaanista ainetta ja vähemmän kivennäisainesta.

Lielahden näytteenottopisteen läheisyydessä Näsijärven rannalla on ollut muun muassa paljon teollista toimintaa, joten näytteessä odotettiin olevan suurempia pitoisuuksia organotinoja. Suoritettujen tutkimusten pohjalta ei voida sanoa, mistä orgaanisia tinayhdisteitä on tullut sedimenttiin.

### **7.1.3. Näsijärvi, Naistenlahti**

Naistenlahden sedimenttinäytteestä löydettiin Näsijärven näytteenottopisteistä suurimmat TBT:n ja DBT:n pitoisuudet. Löydetyt pitoisuudet olivat kuitenkin huomattavasti matalampia kuin Pyhäjärven näytteenottopisteistä löydetyt suurimmat pitoisuudet. Havaitut TBT:n pitoisuudet ylittivät kaikissa näyteviipaleissa alemman tason. Normalisoidut TBT:n pitoisuudet puolestaan ylittivät alemman tason vain keskimmaisessa kolmesta otetusta viipaleesta eli 5–10 cm syvyydellä. DBT:n pitoisuudet olivat alemmaa tasoa suuremmat kahdessa sedimentin pintaa lähimpää otetussa viipaleessa (0–5 cm ja 5–10 cm). Sedimenttinäytteestä löydettiin myös MBT:tä, MPT:tä, DBT:tä ja TPT:tä, joiden pitoisuudet jäivät TPT:tä lukuun ottamatta alle alemman tason. TPT:n pitoisuus ylitti juuri alemman tason rajan. Havaitut fenyyliinit esiintyivät kaikki näytteen keskimmaisessa viipaleessa. Sedimenttinäyte voi olla pilaantunut DBT:llä, TBT:llä ja TPT:llä.

Naistenlahden sedimenttinäytteelle BDI:ksi saatiin 0,40. Tämä hajoamisindeksin arvo on selvästi arvoa 1 matalampi eli TBT:n hajoaminen on ollut hidasta. Vaihtoehtoisesti matala BDI kertoo TBT:n päässeensä sedimenttiin lähimenneisyydessä. Suurimmat DBT:n ja TBT:n pitoisuudet ovat keskimmaisessa sedimenttiviipaleessa eli samalla syvyydellä kuin havaitut fenyyliinit. Tämän takia ei ole todennäköistä, että ainakaan pahin pilaantuminen olisi tapahtunut lähimenneisyydessä. Kuitenkin myös sedimentin pinnassa on kohonneita DBT:n ja TBT:n pitoisuuksia. PhDI:ksi saatiin 1,00. Tämä arvo on rajana hitaan ja keskimääräisellä nopeudella tapahtuneen hajoamisen välillä, joten voidaan olettaa TPT:n hajonneen kohtalaisen hyvin, mikäli MPT ja DPT ovat päättyneet sedimenttiin sen hajoamisen tuloksena.

Naistenlahden näytteenoton kenttälomakkeesta (liite 7) nähdään, että sedimenttinäyte oli pintaa lähinnä olevan kahdeksan senttimetrin matkalta ruskeaa ja sitä syvemmällä harmaata. Siten myös Naistenlahden sedimentin voitiin päätellä sisältävän pinnalla orgaanista ainetta ja syvemmällä savea, joihin kumpaankin orgaaniset tinayhdisteet helposti adsorboituvat. Sedimenttinäytteen pohjalla havaittiin myös puun kappaleita. Näytteessä ei havaittu mustia osuuksia, joista oltaisiin voitu päätellä sedimentin olevan hapettomassa tilassa. Siten olosuhteet ovat mahdollisesti hapettomia sedimenttejä suotuisimmat organotinojen hajoamiselle. Naistenlahden näytteenottopiste sijaitsee satamassa ja vesikorkeus on vain 7,5 metriä (liite 7), joten sedimentti on hyvin mahdollisesti häiriintynyt ihmisen toiminnan vaikutuksesta. Todennäköisten sedimenttiin kohdistuneiden häiriöiden takia on vaikea tehdä johtopäätöksiä organotinojen esiintymissyvyydestä sedimenttinäytteessä.

Sisävesillä ei oletettavasti ole käytetty orgaanisia tinayhdisteitä veneiden pohjamaaleissa yhtä laajasti kuin merialueilla. Kuitenkin on mahdollista, että Naistenlahden sedimenttinäytteen orgaaniset tinayhdisteet ovat peräisin antifouling-maaleista. Veneiden lisäksi kasvuntonestomaaleja on voitu hyödyntää vedenalaisissa rakenteissa sekä kalastustarvikkeissa.

#### **7.1.4. Pyhäjärvi, Pyynikinsaari**

Verrattuna muihin tutkittuihin pisteisiin Pyynikinsaaresta löydettiin orgaanisia tinayhdisteitä huomattavan suurissa pitoisuuksissa. TBT:n osalta 0–15 cm syvyydeltä löydetty pitoisuudet olivat selvästi suurempia kuin ruoppaus- ja läjitysohjeessa annettu ylempi taso. Myös normalisoidut TBT:n pitoisuudet samalla syvyydellä ylittivät tämän tason. Siten sedimenttinäytettä voidaan pitää siltä osin pilaantuneena TBT:n suhteen. Pyynikinsaaren sedimenttinäytteestä löydettiin myös MBT:tä ja DBT:tä, joiksi TBT ajan myötä hajoaa. MBT:tä havaittiin 0–10 cm ja 15–18 cm syvyyksillä ja DBT:tä koko näytteessä eli 0–18 cm syvyydellä. MBT:n ja DBT:n pitoisuudet olivat alle ylempään tason, mutta DBT:n osalta kolmessa sedimentin pintaa lähinnä olevassa viipaleessa (0–15 cm) ja MBT:n osalta 0–5 cm syvyydeltä otetussa viipaleessa yli alemman tason. Pyynikinsaaren sedimenttinäyte on siten mahdollisesti pilaantunut myös DBT:n ja MBT:n suhteen. TeBT:tä havaittiin sedimenttinäytteen 5–10 cm syvyydeltä otetussa viipaleessa pitoisuudessa, joka ylitti alemman tason, joten sedimentti on mahdollisesti pilaantunut myös sen suhteen. TeBT:tä havaittiin myös 10–15 cm syvyydellä, mutta tällä syvyydellä sen pitoisuus jäi alemmaksi tasoa alemmaksi. Lisäksi MPT:n 0–5 ja 5–10 cm syvyyksiltä löydetty pitoisuudet olivat suurempia kuin alempi taso. Sedimenttinäyte voi siten olla pilaantunut myös MPT:n suhteen. Muiden havaittujen yhdisteiden, DPT, TPT, MOT ja DOT, osalta pitoisuudet jäivät alle alemman tason.

Koko sedimenttinäytteelle laskettu BDI:n arvo, 0,04, on merkittävästi pienempi kuin 1, jota pidetään rajana hitaan ja keskimääräisen hajoamisen välillä. Tämän mukaan sedimentissä ei juuri ole tapahtunut TBT:n hajoamista. Hajoamisindeksin arvosta voitiin vaihtoehtoisesti päätellä pilaantumisen tapahtuneen lähimenneisyydessä.

Lähimenneisyydessä tapahtuneeseen pilaantumiseen viittasi myös se, että ennakkoletuksista poiketen suurin TBT:n pitoisuus oli 5–10 cm syvyydellä ja myös pinnassa eli 0–5 cm syvyydellä ollut pitoisuus oli merkittävän suuri. Myös MBT:n ja DBT:n pitoisuudet kasvoivat sedimentin pintaa kohti. Orgaanisten tinayhdisteiden löytymistä sedimentin pintakerroksista voivat tässä tapauksessa selittää alueella vaikuttavien voimakkaiden virtausten sedimentille aiheuttamat häiriöt. Näytteenottokohdassa vesisyvyys on 42 m (liite 8), joten voidaan olettaa, että veden pintakerroksessa tapahtuva vesistön käyttö, kuten kalastus ja veneily, eivät vaikuta sedimenttiin merkittävästi. Pyynikinsaaren sedimenttinäytteelle laskettu PhDI on 19, joten TPT on hajonnut sedimentissä erittäin nopeasti tai sen joutumisesta sedimenttiin on kulunut pitkä aika. Kuitenkin havaitut MPT:n ja TPT:n pitoisuudet olivat sedimentin pinnassa ja DPT:n 5–10 cm syvyydellä. TPT:n löytyminen sedimentin pintakerroksista saattaa johtua samoista syistä, jotka on mainittu TBT:n osalta. TPT:lle saatu suuri hajoamisindeksin arvo saattaa olla virheellinen, sillä fenyyliä on voinut päätyä sedimenttiin suoraa MPT:nä tai DPT:nä. TBT:n tavoin TPT:n voidaan olettaa hajoavan sedimentissä hitaasti.

Pyynikinsaaren näytteenottopiste on ollut mukana myös Tampereen seudun yhteistarkkailussa (2008), jolloin siitä on analysoitu sedimentin ominaisuuksia. Yhteistarkkailun mukaan tällä kohdalla sedimentti sisältää enemmän orgaanista ainetta ja vähemmän kivennäisaineita. Siten orgaaniset tinayhdisteet ovat todennäköisesti tiukasti sitoutuneet sedimentin orgaaniseen ainekseen, eikä ole odotettavissa, että ne desorboituivat suurissa määrin takaisin vesifaasiin. Tosin alueella vaikuttavat virtaukset voivat irrottaa yhdisteitä sedimentin pinnasta ja kuljettaa niitä. Myös näytteenoton kenttälomakkeesta (liite 8) nähdään, että sedimentti sisältää orgaanista ainetta (lieju/muta) sekä savea. Sedimenttinäytteen ensimmäiset viisi senttimetriä olivat ruskeaa, sitten 5–9 cm syvyydellä mustaa, 9–11 cm harmaata ja loput mustaa. Orgaaniset tinayhdisteet adsorboituvat helposti myös saveen. Lisäksi kenttälomakkeesta käy ilmi, että viittä senttimetriä syvemmällä näytteen väri oli pääasiassa musta eli olosuhteet voivat olla hapettomat. Hapettomissa olosuhteissa orgaanisten tinayhdisteiden hajoaminen on erittäin hidasta.

Pyynikinsaaren sedimenttinäytteestä löytyneille butyyli- ja fenyyliä ei voitu nimetä alkuperää. Tiedossa kuitenkin on, että näytteenottopisteen läheisyydessä Pyhäjärven rannoilla on sijainnut paljon teollisuutta. Varmojen lähteiden puuttumisen vuoksi ei ole tiedossa ovatko mono- ja dibutyyliä ja mono- ja difenyyliä TBT:n ja TPT:n hajoamistuotteita, vai ovatko ne päätyneet Pyhäjärveen sellaisenaan.

### 7.1.5. Pyhäjärvi, Naistenmatka

Naistenmatkasta löydettiin Pyynikinsaaren jälkeen toiseksi suurin pitoisuus TBT:tä. TBT:n suurin pitoisuus, joka havaittiin sedimenttinäytteen pohjimmaisesta viipaleesta (15–19 cm), ylitti ylemmän tason. Muut havaitut TBT:n pitoisuudet Naistenmatkassa olivat yli alemman tason. Samoin olivat myös normalisoidut TBT:n pitoisuudet. Kaikki

havaitut DBT:n pitoisuudet, joita oli koko sedimenttinäytteessä, alittivat ylemmän tason ollen kuitenkin alempaa tasoa korkeammat. MBT:n pitoisuudet jäivät alempaa tasoa matalammiksi, mutta niitä havaittiin koko näytteessä. Tämän perusteella sedimenttinäyte on pilaantunut TBT:llä ja mahdollisesti myös DBT:llä, mutta ei MBT:llä. Pyynikinsaaren lisäksi Naistenmatka oli ainoa havaintopiste, josta löydettiin TeBT:tä. TeBT:n pitoisuus oli alle alemman tason ja sitä havaittiin sedimenttinäytteen alimmassa viipaleessa. Havaitut MPT, TPT, MOT ja DOT esiintyivät sedimenttinäytteen yläosassa ja pitoisuuksissa, jotka alittivat alemman tason.

Naistenmatkan näytteenottopisteestä otetulle sedimenttinäytteelle laskettu BDI on 0,15, mikä viittaa siihen, että TBT:n hajoaminen on tapahtunut hitaasti tai sitä on joutunut sedimenttiin lähimenneisyydessä. DBT:n ja varsinkin TBT:n pitoisuudet kasvoivat selkeästi sedimenttinäytteessä syvemmälle mentäessä. Siitä voitiin päätellä sedimentin pilaantumisen TBT:llä, ja mahdollisesti myös DBT:llä, ellei se ole muodostunut TBT:n hajotessa, tapahtuneen jo pidemmän aikaa sitten. Butyyliitinoja on mahdollisesti kulkeutunut sedimentin pintaa kohti syvemmällä olevista kerroksista. Voi myös olla, että butyyliitinoja on joutunut sedimenttiin jo pidemmän aikaa aina nykyhetkeen asti, kuitenkin koko ajan vähentyen. Tässä tapauksessa näytteessä havaittu DBT ja MBT voisivat olla TBT:n hajoamistuotteita, sillä hitaan hajoamisen tuloksena olisi ehtinyt syntyä jo jonkin verran DBT:tä, mutta toistaiseksi vielä vähän MBT:tä. TPT:n hajoamisindeksiksi saatiin 1. Tämä arvo on raja hitaan ja keskimääräisellä nopeudella tapahtuneen hajoamisen välillä. Tässä tapauksessa PhDI-arvosta oli vaikea päätellä mitään TPT:n hajoamisesta, sillä näytteestä löydettiin sekä MPT:tä, että TPT:tä yhdestä viipaleesta eri syvyyksiltä ja alempaa tasoa pienemmässä pitoisuudessa. Onkin siis mahdollista, että TPT on hajonnut lähes kokonaan ja jäljellä on enää vähän MPT:tä ja mahdollisesti epäorgaanista tinaa, jota ei tässä yhteydessä tutkittu, tai sedimenttiin on alun perin päätynyt vähäisessä määrin sekä MPT:tä että TPT:tä.

Naistenmatkan näytteenottopiste on yksi kolmesta tämän tutkimuksen näytteenottopisteestä, jotka ovat olleet mukana Tampereen seudun yhteistarkkailussa (2008). Yhteistarkkailun mukaan näytteenottokohdan sedimentissä on paljon orgaanista ainesta. Kenttälomakkeen (liite 9) mukaisesti näytteenottopisteessä on pinnassa mahdollisesti orgaanista ainetta (ruskeata liejua) 0–2 cm syvyydellä ja syvemmällä harmaata savea. Myös tässä sedimenttinäytteessä on mustia raitoja, mikä voi kertoa hapettomista olosuhteista. Sedimentin laadusta olevien tietojen perusteella voidaan olettaa orgaanisten tinayhdisteiden sitoutuneen tiukasti orgaaniseen ainekseen ja saveen. Hapettomissa olosuhteissa yhdisteiden hajoaminen kestää kauan ja siten ne voivat olla päätyneet sedimenttiin jo pitkän aikaa sitten.

On yllättävää, että Naistenmatkasta löydettiin orgaanisia tinayhdisteitä näin suurissa pitoisuuksissa, sillä Naistenmatkan näytteenottopiste otettiin mukaan tutkimukseen orgaanisten tinayhdisteiden taustapitoisuuden ja läviämisen selvittämisen vuoksi. Naistenmatkasta löydetty TBT:n pitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat kuin tutkimukseen teollisuuden vaikutusten selvittämiseksi mukaan otettujen Lielahden, Viinikanlahden ja Laitolahden TBT:n pitoisuudet. Tehtyjen tutkimusten perusteella ei

voitu selvittää orgaanisten tinayhdisteiden lähdettä. Vaikka orgaaniset tinayhdisteet sitoutuvat mielellään orgaaniseen ainekseen ja sedimenttiin, eivätkä siten yleensä kulkeudu pitkiä matkoja, on myös mahdollista, että orgaaniset tinayhdisteet ovat kulkeutuneet Naistenmatkaan kauempaa Pyhäjärvessä vallitsevien moninaisten virtausten vaikutuksesta. Ei kuitenkaan vaikuta todennäköiseltä, että havaitut organotinat kokonaisuudessaan olisivat kulkeutuneet muualta, sillä pitoisuudet olivat niin korkeita.

#### **7.1.6. Pyhäjärvi, Laitolahti**

Laitolahdelta otetussa sedimenttinäytteessä havaitut orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet olivat pienemmät kuin muista Pyhäjärvellä sijaitsevista näytteenottopisteistä havaitut pitoisuudet. Butyyliinien osalta ainoastaan TBT:n pitoisuudet 10–15 cm ja 15–20 cm syvyyksiltä otetuissa viipaleissa olivat alempaa tasoa korkeammat. MBT:n ja DBT:n havaitut pitoisuudet olivat alempaa tasoa matalammat. Laitolahden näytteenottopiste on ainoa tässä tutkimuksessa mukana olleista pisteistä, josta ei löydetty butyyliinien lisäksi mitään muita organotinoja. Siten Laitolahden piste on tutkituista näytteenottopisteistä puhtain.

Laitolahden sedimenttinäytteelle saatiin BDI:n arvo 0,83. Tämä arvo on huomattavasti lähempänä keskimääräisellä nopeudella tapahtuneen hajoamisen raja-arvoa 1 kuin suurimmalle osalle muita sedimenttinäytteitä saadut arvot. Vaikka hajoaminen on tapahtunut hitaasti, sitä näyttää kuitenkin tapahtuneen. Lisäksi suurimmat TBT:n pitoisuudet olivat sedimenttinäytteen kahdessa syvimmältä otetussa viipaleessa, joten ei ole syytä olettaa ainakaan pahimman pilaantumisen tapahtuneen lähimenneisyydessä. Toisaalta pieniä TBT:n, DBT:n ja MBT:n pitoisuuksia havaittiin myös sedimenttinäytteen pinnassa. MBT:n ja DBT:n osalta ei ole havaittavissa pitoisuuksien pienentymistä sedimentin pintaa kohden. Kuten myös aiemmin käsitellyissä näytteenottopisteissä myös tässä pisteessä on mahdollista, että sedimenttikerrokset ovat häiriintyneet ja yhdisteitä on siten myös pintakerroksissa tai yhdisteitä on kulkeutunut sedimentin pintaan diffusiivisesti. Merkittävästi tähän voivat vaikuttaa myös hidas sedimentaationopeus sekä virtaukset. Hajoamisindeksiä TPT:lle ei laskettu, sillä fenyylitinoja ei löydetty näytteestä.

Laitolahden näytteenoton kenttälomakkeesta (liite 10) voidaan päätellä näytteessä olevan orgaanista ainesta ja savea, joihin organotinat helposti kiinnittyvät. Ensimmäiset viisi senttimetriä sedimenttinäytteestä oli ruskeaa ja loput ruskeanharmaata. Tässä sedimenttinäytteessä oli myös mustia raitoja muiden Pyhäjärven sedimenttinäytteiden tavoin, mutta vähemmän. Tämä voi osaltaan selittää sitä, että orgaanisia tinayhdisteitä oli Laitolahden sedimenttinäytteessä selvästi vähemmän, kuin muissa Pyhäjärven sedimenttinäytteissä. Sedimentissä on mahdollisesti muita näytteenottopisteitä vähemmän hapettomia olosuhteita, jolloin myös nopeampi organotinien hajoaminen on mahdollista.

Laitolahden näytteenottopiste otettiin mukaan tähän tutkimukseen, jotta voitaisiin selvittää teollisuuden vaikutusta ja siten se sijaitseekin paikalla, jonka läheisyydessä on ollut teollisuutta. Kuitenkaan Laitolahdenkaan sedimenttinäytteenottopisteen kohdalla ei voida sanoa, mistä orgaaniset tinayhdisteet ovat tulleet sedimenttiin.

### 7.1.7. Pyhäjärvi, Viinikanlahti

Viinikanlahdelta otetussa sedimenttinäytteessä havaitut TBT:n ja normalisoidut TBT:n pitoisuudet alittivat ylemmän tason, mutta olivat kuitenkin korkeampia kuin alempi taso. Normalisoidun TBT:n pitoisuuden osalta alemman tason ylittivät sedimenttinäytteen 10–23 cm syvyydeltä otetut viipaleet. Sedimenttinäyte on siis mahdollisesti pilaantunut TBT:llä. TBT:n lisäksi sedimenttinäytteestä löydettiin MBT:tä ja DBT:tä, joiden pitoisuudet olivat sedimenttinäytteen pintaa lähinnä olevasta viipaleesta löydettyä DBT:n pitoisuutta lukuun ottamatta alemmaa tasoa matalampia. Sedimenttinäytteen yläosa on mahdollisesti pilaantunut DBT:llä. Sedimenttinäytteen yläosassa havaitut MOT:n ja DOT:n pitoisuudet jäivät alemman tason alle.

Viinikanlahden sedimenttinäytteestä laskettu BDI on 0,34. Arvo on alle yhden, mikä viittaa joko hitaaseen hajoamiseen tai viimeaikaiseen pilaantumiseen. DBT:n suurimman pitoisuuden ja TBT:n yli alemman tason olevien pitoisuuksien löytyminen sedimentin pinnasta voi liittyä joko viimeaikaiseen pilaantumiseen tai hitaaseen sedimentaatioon ja sedimenttiin kohdistuneisiin häiriöihin, kuten virtauksiin. Vaikka TBT:n pitoisuuksia löydettiin myös sedimentin pinnasta, sen pitoisuuksissa oli syvemmälle sedimenttiin mentäessä kasvava suuntaus. Tällöin on myös mahdollista, että TBT:n joutumisesta sedimenttiin on kulunut aikaa, mutta sitä on kulkeutunut sedimentissä kohti sen pintaa esimerkiksi diffuusion avulla, eliöiden toiminnan vaikutuksesta tai virtausten vaikutuksesta. Viinikanlahden sedimenttinäytteestä ei laskettu PhDI arvoa, sillä näytteessä ei havaittu ollenkaan fenyyliitinoja.

Liitteessä 11 esitetyn näytteenoton kenttälomakkeen mukaan sedimentin pintakerros Viinikanlahden näytteenottopisteessä oli harmaata ja 15 senttimetriä syvemmällä näytteessä oli mustia raitoja. Mustat raidat kertovat mahdollisesti sedimentissä olevan hapettomia alueita. Näissä kerroksissa orgaaniset tinayhdisteet hajoavat todella hitaasti. Harmaasta väristä voitiin päätellä sedimentissä olevan savea, johon organotinat sitoutuvat. Orgaanista ainesta näytteessä oli mahdollisesti vähemmän kuin muissa näytteissä. Näytteessä on myös ollut jätettä ja jonkinlaista kuitumaista ainesta. Niiden vaikutuksesta organotinoinen käyttäytymiseen sedimentissä ei tiedetä.

Viinikanlahden näytteenottopisteen läheisyydessä on sijainnut paljon teollisuutta ja siten piste otettiin mukaan tutkimukseen teollisuuden vaikutusten selvittämiseksi. Tehtyjen tutkimusten perusteella ei kuitenkaan voitu osoittaa orgaanisten tinayhdisteiden lähdettä.





valkoisen ja värittömän elintarvikemuovin kanssa, mutta niiden nahka oli ehjä. Lisäksi yksi Näsijärven hauista katkaistiin ennen näytteiden analysoitavaksi lähettämistä metallisia työkaluja käyttäen.

### **7.2.1. Näsijärvi, Tervalahdi**

Tervalahden ahvenkokoomanäytteestä löydetty TPT:n pitoisuus oli suurin tässä työssä kaloissa havaittu organotinan pitoisuus. Sekä Tervalahden ahven- että haukikokoomanäytteessä MBT:n ja TBT:n yhteenlaskettu pitoisuus jäi huomattavasti TPT:n pitoisuutta alhaisemmaksi. Näsijärveltä otetuissa sedimenttinäytteissä puolestaan oli huomattavasti enemmän butyyliitinoja kuin fenyyliitinoja. Sedimenttinäytteet oli otettu eri paikoista kuin kalanäytteet, mutta siitä huolimatta näyttää siltä, että fenyyliitina akkumuloituu kaloihin butyyliitinaa helpommin. Voi myös olla, että TPT on TBT:tä helpommin kalojen saatavilla.

Myös hauen ja ahvenen välillä oli eroja, joista selvimmin näkyy ero TPT:n pitoisuudessa. Tervalahden ahven- ja haukikokoomanäytteistä laskettu BMF TPT:lle on 0,63. BMF:n arvon ollessa alle yhden voidaan olettaa, ettei TPT biomagnifioitu ravintoketjussa. Ennalta olisi voinut olettaa, että haukeen kerääntyy enemmän TPT:tä sillä se käyttää muita kaloja, kuten ahvenia, ravintonaan. Ilmeisesti kalojen lisäksi myös pohjaeliöitä ravintonaan käyttävät ahvenet saavat haukia enemmän tinayhdisteitä sedimentin pinnassa ruokaillessaa. Tietysti on myös mahdollista, että hauet käyttävät ravintonaan niin paljon muita kaloja, joihin ei keräännä organotinoja ahvenen tavoin, ettei pitoisuus hauessa kasva ahveneen verrattuna. BMF:n arvoa TBT:lle ei laskettu, koska kokoomanäytteissä ei havaittu TBT:tä.

### **7.2.2. Pyhäjärvi, Pere**

Kaikista näytteenottoikohteista Preen ahvenkokoomanäytteen TPT:n pitoisuus oli matalin. Tosin erot pitoisuuksissa olivat hyvin pieniä. Pyhäjärven Pereestä pyydytyistä ahvenista ja hauista tehdyissä kokoomanäytteissä havaittujen butyyliitinojen yhteenlaskettu pitoisuus jäi TPT:n pitoisuutta matalammaksi. Melko läheltä Perettä otetusta Pyynikinsaaren sedimenttinäytteestä, kuten myös muista Pyhäjärven sedimenttinäytteistä, löydettiin merkittävästi butyyliitinoja, mutta vain hyvin vähän fenyyliitinoja. Preen kalanäytteissä TPT:tä esiintyy enemmän kuin Pyynikinsaaren sedimenttinäytteessä tai muissa Pyhäjärven sedimenttinäytteissä. Tämän perusteella voidaan olettaa Fenyyliitinojen kerääntyvän kaloihin suuremmassa määrin kuin butyyliitinojen.

Preen ahven- ja haukikokoomanäytteistä laskettu MBF TBT:lle on 0,40 ja TPT:lle 0,54. Saatujen BMF:n arvojen perusteella näyttää siltä, että TBT ja TPT eivät biomagnifioitu ravintoketjussa. Tämän oletettiin johtuvan ahvenen ruokailusta

sedimentin ja veden rajapinnalla, jossa se voi saada orgaanisia tinayhdisteitä suoraan sedimentistä tai ravintonaan käyttämiensä pohjaeliöiden kautta.

### 7.2.3. Pyhäjärvi, Rajasalmi

Yhdestä Rajasalmen kolmesta ahvenkokoomanäytteestä löydetty TPT:n pitoisuus oli toiseksi suurin havaituista organotinojen pitoisuuksista. Pyhäjärven Rajasalmesta saaduista ahvenista tehdyistä kolmesta kokoomanäytteestä löydettyjen butyyliitinojen yhteenlaskettu pitoisuus jäi pienemmäksi kuin TPT:n pitoisuudet näissä näytteissä. Haukikokoomanäytteen kohdalla TPT:n pitoisuus oli butyyliitinojen yhteenlaskettua pitoisuutta pienempi. Tämä näyte oli ainoa, jossa näin tapahtui. Kuten Pereen kohdalla on mainittu, Pyhäjärven sedimenttinäytteiden butyyliitinojen pitoisuudet olivat huomattavasti fenyyliitinojen pitoisuuksia suurempia. Siten myös Rajasalmen kalanäytteiden perusteella voidaan olettaa TPT:n akkumuloituvan ainakin ahveniin TBT:tä helpommin. Eviran ”Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa” -tutkimuksessa (2008) havaittiin, että sedimentissä olevasta pienestä TPT:n määrästä huolimatta kaloissa voi esiintyä sitä suurissa pitoisuuksissa. Vastaavasti suuri TBT:n määrä sedimentissä ei tarkoita sitä, että myös kaloissa olisi paljon TBT:tä. Eviran tutkimuksen havainnot tukevat tässä työssä tehtyjä päätelmiä.

Rajasalmen ahvenkokoomanäytteistä ja haukikokoomanäytteestä lasketut BMF:n arvot TBT:lle ovat 1,14 ja 1,60. Saadut arvot ylittivät arvon yksi, joten niiden perusteella voidaan olettaa TBT:n biomagnifioituvan ravintoketjussa. Tämä tulos poikkeaa Pereen kokoomanäytteistä saaduista tuloksista. On esimerkiksi mahdollista, että hauet käyttävät Rajasalmen alueella enemmän ravinnokseen TBT:tä sisältäviä ahvenia kuin Pereen alueella. Toisaalta TBT hauissa voi hyvin olla peräisin muualtakin kuin niiden ravintonaan käyttämistä ahvenista. Jotta saataisiin luotettavammin selville TBT:n biomagnifioituminen ravintoketjussa, tarvittaisiin useampia kokoomanäytteitä. Rajasalmen ahvenkokoomanäytteistä ja haukikokoomanäytteestä lasketut BMF:n arvot TPT:lle ovat 0,38, 0,50 ja 0,46. Ne olivat kaikki alle yhden, joten TPT ei näytä biomagnifioituvan ravintoketjussa. Tämä ilmiö näkyi kaikissa tässä työssä mukana olleissa kalakokoomanäytteissä. Todennäköisesti tämä johtuu siitä, että ahvenet käyttävät ravintonaan kalojen lisäksi pohjalla eläviä eliöitä, kun taas hauet syövät kaloja.

## 8. PÄÄTELMÄT

### 8.1. Sedimentit

Pyhäjärveltä Pyynikinsaaresta löydettyjen erittäin suurien TBT:n pitoisuuksien vuoksi olisi suositeltavaa ryhtyä toimenpiteisiin. Koska löydetyt pitoisuudet ylittivät Ruoppaus- ja läjitysohjeessa annetun ylemmän tason, sedimentti luokitellaan TBT:llä pilaantuneeksi ja siten se olisi hyvä puhdistaa. Ennen kaikkea tulisi kuitenkin varmistaa, etteivät yhdisteet pääse leviämään. Ennen mahdollisista puhdistustoimenpiteistä päättämistä tulisi selvittää pilaantumisen laajuus ottamalla useampia näytteitä. Näytteenottoa varten pitäisi valmistella kattava näytteenottosuunnitelma. Parhaiten tähän tapaukseen sopiva sedimentin puhdistusmenetelmä voidaan valita, kun tiedetään pilaantumisen laajuus ja puhdistettavien sedimenttien määrä. Puhdistettavien sedimenttien määrä ja pilaantuneisuus vaikuttavat puhdistamisen kustannuksiin. Myös sedimentin ominaisuudet tulee selvittää sopivan puhdistusmenetelmän valitsemiseksi. Ennen puhdistuksesta päättämistä ja sen aloittamista aluella tapahtuvaa sedimentteihin vaikuttavaa toimintaa tulisi rajoittaa, jotta yhdisteitä ei siirry sedimentistä veteen. Harkittaessa sedimentin puhdistamista tulee ottaa huomioon puhdistamiseen liittyvät riskit. Jos sedimentti päätetään ruopata, tulisi huomioida orgaanisten tinayhdisteiden pääsy vesifaasiin ruoppauksen yhteydessä. Tällöin yhdisteet voisivat levitä laajemmalle. Huomioon kannattaa myös ottaa alueen voimakkaat virtausolosuhteet, jotka vaikuttavat käsittelymenetelmien valintaan.

Mahdollisia Pyynikinsaaren sedimentteihin sovellettavia menetelmiä ovat esimerkiksi monitoroitu luontainen puhdistuminen ja remediaatio-olosuhteiden parantaminen lisäämällä kemikaaleja tai muualla toteutettava ruopatun massan puhdistaminen esimerkiksi termisillä menetelmillä, pesemällä tai sen sijoittaminen geotubeihin. Sedimenttien peittäminen ei virtausten vuoksi toimi hyvin Pyynikinsaaresta. Monitoroidussa luontaisessa puhdistumisessa orgaaniset tinayhdisteet poistuvat sedimentistä luonnollisesti hajoamalla ja hajoamista seurataan. Tässä menetelmässä on huonona puolena se, että puhdistuminen vie paljon aikaa. Oletettavasti olosuhteet sedimenteissä eivät suosi orgaanisten tinayhdisteiden nopeaa hajoamista. Hyödynnettäessä monitoroitua luontaista puhdistumista on hyvä selvittää sedimentissä vallitsevat olosuhteet. Orgaanisten tinayhdisteiden hajoamista voidaan nopeuttaa puhdistamalla sedimenttiä *in situ* lisäämällä sedimenttiin esimerkiksi kemikaaleja tai happea, jotka muuttavat olosuhteita suotuisemmiksi mikrobien hajotustoiminnalle. Tämän menetelmän soveltamista varten olisi tärkeää selvittää sedimentissä mahdollisesti olevat orgaanisia tinayhdisteitä hajottavat organismit ja olosuhteet. Menetelmässä täytyy myös ottaa huomioon lisättävien kemikaalien mahdollinen

leviäminen ympäristöön ja orgaanisten tinayhdisteiden mahdollinen epätasainen jakautuminen sedimenttiin. Jos sedimentit halutaan käsitellä *off-site*, ne tulee poistaa vesistöistä ruoppaamalla, jolloin orgaanisten tinayhdisteiden leviäminen ympäristöön on mahdollista. *Off-site*-käsittelyssä aiheutuu kustannuksia sedimentin ruoppaamisen lisäksi sen kuljettamisesta puhdistuspaikalle ja itse puhdistuksesta, minkä jälkeen puhdistettu sedimentti täytyy vielä sijoittaa jonnekin. Termiset puhdistusmenetelmät ovat tehokkaita orgaanisten tinayhdisteiden poistamiseen, mutta todennäköisesti myös kallein vaihtoehto. *Off-site*-käsittely harkittaessa tulisi selvittää, mitä puhdistuspalveluita on saatavilla kohtuullisen välimatkan päässä. Myös läjittäminen rantavyöhykkeelle tai maalle tai geotuubien hyödyntäminen ovat mahdollisia menettelytapoja, mutta ne tarvitsevat tilaa. Lisäksi Suomen olosuhteissa ei ole luonnostaan paljoa lämmintä aikaa, jolloin yhdisteiden hajoaminen tapahtuisi tehokkaasti.

Vaikka myös Pyhäjärveltä Naistenmatkasta löydettiin Ruoppaus- ja läjitysohjeessa annetun ylemmän tason ylittävä pitoisuus TBT:tä yhdestä sedimenttinäytteen viipaleesta, tilanne ei siellä ole yhtä vakava kuin Pyynikinsaaressa, eikä välttämättä edellytä sedimentin puhdistamista. Naistenmatkassa suurin TBT:n pitoisuus havaittiin sedimenttinäytteen alimmasta viipaleesta eli 15–19 cm syvyydellä ja sedimentin pintaa kohden pitoisuudet pienenevät huomattavasti. Syvällä sedimentissä oleva pitoisuus ei desorboitu takaisin vesifaasiin tai ole eliöiden saatavilla yhtä helposti kuin sedimentin pinnassa oleva. Kuitenkin sedimentin puhdistaminen on suositeltavaa. Kuten Pyynikinsaaren sedimenttiä käsiteltäessä on mainittu, myös tässä tapauksessa tulisi ensin näytteenotoilla selvittää pilaantumisen laajuus ja vakavuus tarkemmin. Puhdistamisessa voidaan soveltaa samoja menetelmiä kuin edellä on mainittu Pyynikinsaaren sedimenttien puhdistamismahdollisuuksia käsiteltäessä. Jos TBT:tä on Naistenmatkassa huomattavasti vähemmän kuin Pyynikinsaaressa, kuten tässä tutkimuksessa otetun sedimenttinäytteen perusteella näyttää, *in situ*-menetelmät ovat todennäköisesti riittäviä. Myös Naistenmatkassa tulisi varmistaa, etteivät orgaaniset tinayhdisteet pääse leviämään sedimentistä ihmisen toiminnan seurauksena.

Kaikista tässä tutkimuksessa mukana olleista sedimenttinäytteenottopisteistä löydettiin orgaanisia tinayhdisteitä ja kaikissa pisteissä oli mukana myös viipaleita, joissa jonkin orgaanisen tinayhdisteen pitoisuus ylitti alemman tason. Mikäli näihin kohteisiin suunnitellaan rakennettavan jotakin tai asennettavan putkia tai johtoja tai sedimenttiä ruopattavan, ensin on tärkeää selvittää useammilla sedimenttinäytteillä mahdollinen pilaantuneisuus sekä sen laajuus. Näin saadaan selville, onko ennen rakentamista tarpeen puhdistaa sedimentit orgaanisten tinayhdisteiden leviämisen ja paremmin eliöiden saataville joutumisen estämiseksi. Pyhäjärven virtausolosuhteiden vuoksi kaikissa Pyhäjärven alueelle suunnitelluissa rakennushankkeissa tulee ottaa huomioon mahdollisuus orgaanisten tinayhdisteiden esiintymisestä sedimenteissä. Tämä koskee myös ranta-alueita, eikä vain syvänteitä. Kaikissa tutkimuspisteissä orgaanisia tinayhdisteitä löydettiin sedimentin pintaa lähinnä otetusta viipaleesta. Läheltä veden ja sedimentin rajapintaa orgaanisten tinayhdisteiden on mahdollista siirtyä vesifaasiin

desorptiolla tai sedimenttiin kohdistuvien häiriöiden vaikutuksesta. Tämän takia olisi hyvä mahdollisuuksien mukaan vähentää ihmisen toiminnasta sedimenttiin aiheutuvia häiriöitä. Näitä häiriöitä voi aiheutua muun muassa liikennöinnistä ja kalastuksesta.

## **8.2. Kalat**

Sekä Näsijärveltä että Pyhäjärveltä pyydetystä ahvenista ja hauista valmistetuissa kokoomanäytteissä havaittiin MBT:tä, DBT:tä, TBT:tä ja TPT:tä. Havaitut pitoisuudet olivat kuitenkin niin matalia, ettei Näsijärvestä tai Pyhäjärvestä pyydettyjen ahventen tai haukien käyttöä ravintona tarvitse niiden perusteella rajoittaa. Olemassa olevat suositukset kalojen syömisestä lajeja vaihdellen ovat siten riittävät. Huomioon tulee kuitenkin ottaa tutkimuksen suppea kalakokoomanäytteiden määrä.

On myös huomioitava, että mikäli pilaantuneisiin tai mahdollisesti pilaantuneisiin sedimentteihin kohdistuu toimenpiteitä, joissa orgaanisia tinayhdisteitä voi huomattavasti vapautua vesifaasiin, tilanne kalojen suhteen voi muuttua. Tällöin mahdollisesti tarvitaan lisätutkimuksia.

## LÄHTEET

Ansari, A. A., Singh, I. B., Tobschall, H. J. Organotin compounds in surface and pore waters of Ganga Plain in the Kanpur-Unnao industrial region, India. *The Science of the Total Environment* 223 (1998) pp. 157-166.

Antizar-Ladislao, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International* 34 (2008) pp. 292–308.

Brandsch, R., Nowak, K-E., Binder, R., Jastorff, B. Investigations Concerning the Sustainability of Remediation by Land Deposition of Tributyltin Contaminated Harbour Sediments. *Journal of Soils and Sediment* 1 (2001) 4, pp. 234–236.

Behra, P., Lecarme-Théobald, É., Bueno, M., Ehrhardt, J-J. Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand. *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) pp. 4–12.

Belfroid, A. C., Purperhart, M., Ariese, F. 2000. Organotin levels in seafood. *Marine Pollution Bulletin* 40 (2000) pp. 226–32.

Berg, M., Arnold, C. G., Müller, S. R., Mühlemann, J., Schwarzenbach, R. P. Sorption and Desorption Behavior of Organotin Compounds in Sediment-Pore Water Systems. *Environmental Science and Technology* 35 (2001) pp. 3151–3157.

Berto, D., Giani, M., Boscolo, R., Covelli, S., Giovanardi, O., Massironi, M., Grassia, L. Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin* 55 (2007) pp. 425–435.

Bhosle, N. B., Garg, A., Jadhav, S., Harjee, R., Sawant, S. S., Venkat, K., Anil, A. C. Butyltins in water, biofilm, animals and sediments of the west coast of India. *Chemosphere* 57 (2004) pp. 897–907.

Bragadin, M., Marton, D., Manente, S., Scutari, G., Toninello, A. Tributyltin and mitochondria: new evidence in support of an uncoupling mechanism and a further characterisation of the transport mechanism. *Inorganica Chimica Acta* 348 (2003) pp. 225- 228.

Cao, D., Jiang, G., Zhou, Q., Yang, R. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential health risk. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) pp. 16–S24.

Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C., Ruedel, H. Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (2003) pp. 45–51.

Danish Environmental Protection Agency. Environmental Project nr. 451. Tributyltin. 1999. 37 p.

Díez, S., Bayona, J. M. Butyltin occurrence and risk assessment in the sediments of the Iberian Peninsula. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) pp. 25–S3.

Eggleton, J., Thomas, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30 (2004) pp. 973– 980.

Elintarvikevirasto. Tietopaketti kalasta. Kalaa kahdesti viikossa vaihdellen eri kalalajeja. [WWW]. Päivitetty 18.10.2005 [viitattu 16.03.2010]. Saatavissa: <http://www.evira.fi/uploads/WebShopFiles/1205830153103.pdf>.

Eschenbach, A., Höhne, J., Söding, Z., Luther, G. The Steam Stripping Process: A Remediation Technique for TBT- and PAH-Contaminated Dredged Sediments and Soils. International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, 10–13 June 2001, Orlando, Florida.

European Food Safety Agency. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotin in foodstuff (Question No EFSA-Q-2003-110) *The EFSA Journal* 102 (2004) pp. 1-199.

Fent, K., Woodin, B. R., Stegeman, J. J. Effects of triphenyltin and other organotins on hepatic monooxygenase system in fish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 121 (1998) pp. 277–288.

Gadd, G. M. Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. *The Science of the Total Environment* 258 (2000) pp. 119-127.

Gipperth, L. The legal design of the international and European Union ban on tributyltin antifouling paint: Direct and indirect effects. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) pp. 86–95.

Hallikainen, A., Airaksinen, R., Rantakokko, P., Vuorinen, P. J., Mannio, J., Lappalainen, A., Vihervuori, A., Vartiainen, T. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet

Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa. Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. Eviran tutkimuksia 6/2008. s. 69.

Hamer, K., Karius, V. Tributyltin release from harbour sediments -Modelling the influence of sedimentation, bio-irrigation and diffusion using data from Bremerhaven. *Marine Pollution Bulletin* 50 (2005) pp. 980–992.

Harino, H., O'Hara, S. C. M., Burt, G. R., Chesman, B. S., Langston, W. J. Distribution of organotin compounds in tissues of mussels *Mytilus edulis* and clams *Mya arenaria*. *Chemosphere* 58 (2005) pp. 877–881.

Hartl, M. G. J., Hutchinson, S., Hawkins, L. E. Organotin and osmoregulation: quantifying the effects of environmental concentrations of sediment-associated TBT and TPhT on the freshwater-adapted European flounder, *Platichthys flesus* (L.). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 256 (2001) pp. 267–278.

Hoch, M. Organotin compounds in the environment – an overview. *Applied Geochemistry* 16 (2001) pp. 719–743.

Hoch, M., Schwesig, D. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry* 19 (2004) pp. 323–334.

Hyödynnetyt kalalajit. Riistan- ja kalantutkimuslaitos. Päivitetty 28.08.2009 [viitattu 16.03.2010]. Saatavissa: [http://www.rktl.fi/kala/tietoa\\_kalalajeista/](http://www.rktl.fi/kala/tietoa_kalalajeista/).

Inaba, K., Shiraishi, H., Soma, Y. Effects of salinity, pH and temperature on aqueous solubility of four organotin compounds. *Water Research* 29 (1995) 5, pp. 1415–1417.

Inadera, H., Shimomura, A. Environmental chemical tributyltin augments adipocyte differentiation. *Toxicology Letters* 159 (2005) pp. 226–234.

International Maritime Organization [WWW]. [viitattu 10.03.2010]. Saatavissa: [http://www.imo.org/Environment/mainframe.asp?topic\\_id=223](http://www.imo.org/Environment/mainframe.asp?topic_id=223).

Jadhav, S., Bhosle, N. B., Massanisso, P., Morabito, R. Organotins in the sediments of the Zuari estuary, west coast of India. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) pp. 4–7.

Kawai, S., Kurokawa, Y., Harino, H., Fukushima, M. Degradation of tributyltin by a bacterial strain isolated from polluted river water. *Environmental Pollution* 102 (1998) pp. 259–263.



Kettunen, I., Mäkelä, A., Heinonen, P. Vesistötietoa näytteenottajille. Ympäristöopas 2008. Suomen ympäristökeskus. EDITA.

Kotrikla, A. Environmental management aspects for TBT antifouling wastes from the shipyards. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) pp. 77–85.

Leinonen, R. Kemikaalien ympäristövaikutusten arvioinnin peruskäsitteitä. SYKE. 2009 [viitattu 02.03.2010]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=102840&lan=fi>.

Lespes, G., Marcic, C., Heroult, J., Le Hecho, I., Denaix, L. Tributyltin and triphenyltin uptake by lettuce. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) pp.60–68.

Maa- ja metsätalous ministeriö. Kansallinen ammattikalstusohjelma 2015. Julkaistu 12.02.2010 [viitattu 16.03.2010]. Saatavissa: [http://www.mmm.fi/attachments/kalariistajaporot/5nUA8SvWg/100212\\_ammattikalastusohjelma\\_rappari.pdf](http://www.mmm.fi/attachments/kalariistajaporot/5nUA8SvWg/100212_ammattikalastusohjelma_rappari.pdf).

Ma, H., Dai, S., Huang, G. Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Research* 34 (2000) 10, pp. 2829–2841.

Mannio, J., Kalevi, K., Nuutinen, J. Rantakokko, P. Screening of organotin compounds in sediments and fish in Finland. Poster presentation, SETAC Europe. Lille, France, 22-26 May, 2005. [Viitattu 22.04.2010]. Saatavissa: <http://www.ymparistokeskus.fi/download.asp?contentid=49820&lan=fi>.

Martínez-Lladó, X., Gibert, O., Martí, V., Díez, S., Romo, J., Bayona, J. M., de Pablo J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and tributyltin (TBT) in Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities. *Environmental Pollution* 149 (2007) pp. 104-113.

Meador, J. P., Krone, C. A., Dyer, D. W., Varanasi, U. Toxicity of Sediment-Associated Tributyltin to Infaunal Invertebrates: Species Comparison and the Role of Organic Carbon. *Marine Environmental Research* 43 (1996) 3, pp. 219-241.

Morcillo, Y., Porte, C. Interaction of tributyl- and triphenyltin with the microsomal monooxygenase system of molluscs and fish from the Western Mediterranean. *Aquatic Toxicology* 38 (1997), pp. 35-46.

Mostofizadeh, C. Elimination of TBT compounds from dredged material by means of pressure thermolysis. Institute of Energy and Process Technology, Bremerhaven. 2001.

Mäkinen, J., Lerssi, J. Characteristics and Seasonal Variation of Sediments in Lake Junttiselkä, Pyhäsalmi, Finland. *Mine Water and the Environment* 26 (2007) pp. 217–228.

Novak, J., Trapp, S. Growth of Plants on TBT-contaminated Harbour Sludge and Effect on TBT Removal. *Environmental Science and Pollution Research* 12 (2005) 6, pp. 332–341.

Ojala, A. E. K. Järvilustot jääkauden jälkeisen ajanjakson kronologian ja nopeiden ilmastomuutosten kuvastajina. Jääkausiajan muuttuva ilmasto ja ympäristö, Geologian tutkimuskeskus, Opas 52 (2007) s. 29–37.

Ortiz, A., Teruel, J. A., Aranda, F. J. Effect of triorganotin compounds on membrane permeability. *Biochimica et Biophysica Acta* 1720 (2005), pp. 137–142.

Palm, W.-U., Kopetzky, R., Ruck, W. OH-radical reactivity and direct photolysis of triphenyltin hydroxide in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003), pp. 105–114.

Paton, G. I., Cheewasedtham, W., Marr, I. L., Dawson, J. J. C. Degradation and toxicity of phenyltin compounds in soil. *Environmental Pollution* 144 (2006), pp. 746–751.

Pellerito, C., Nagy, L., Pellerito, L., Szorcsik, A. Biological activity studies on organotin (IV)<sup>n+</sup> complexes and parent compounds. *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006), pp. 1733–1747.

Pereira, W. E., Wade, T. L., Hostettler, F. D., Parchaso, F. Accumulation of Butyltins in Sediments and Lipid Tissues of the Asian Clam, *Potamocorbula amurensis*, Near Mare Island Naval Shipyard, San Francisco Bay. *Marine Pollution Bulletin* 38 (1999) 11, pp. 1005–1010.

Perälä, H. Tampereen seudun yhteistarkkailu vuonna 2007. Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, julkaisu 585.

Poikonen, K. Sähköpostikeskustelu. 19.03.2010.

Puhakka, J. Sedimentit 1 -luentomoniste. Haitta-aineiden biohajoaminen ja biotekninen käsittely. Tampereen teknillinen yliopisto.

Rantakokko, P., Hallikainen, A., Airaksinen, R., Vuorinen, P. J., Lappalainen, A., Mannio, J., Vartianen, T. Concentrations of organotin compounds in various fish

species in the Finnish lake waters and Finnish coast of Baltic Sea. *Science of the Total Environment* 408 (2010) pp. 2474–2481.

Rantakokko, P., Turunen, A., Verkasalo, P. K., Kiviranta, H., Männistö, S., Vartiainen, T. Blood levels of organotin compounds and their relation to fish consumption in Finland. *Science of the Total Environment* 399 (2008) pp. 90–95.

Reed, J., Waldock, M. J., Jones, B., Blake, S., Roberts, P., Jones, G., Elverson, C., Hall, S., Murray, L. Remediation techniques applied to reduce paint-derived tributyltin dredged material. *Physical-Chemical Remediation*. 2002.

Rodríguez, J. G., Itziar, T., Borja, Á., Franco, J., Alonso, J. I. G., Garmendia, J. M., Muxika, I., Sariago, C., Valencia, V. Butyltin compounds, sterility and imposex assessment in *Nassarius reticulatus* (Linnaeus, 1758), prior to the 2008 European ban on TBT antifoulingpaints, within Basque ports and along coastal areas. *Continental Shelf Research* 29 (2009) pp. 1165–1173.

Roessink, I., Koelmans, A. A., Brock, T. C. M. Interactions between nutrients and organic micro-pollutants in shallow freshwater model ecosystem. *Science of the Total Environment* 406 (2008) pp. 436–442.

Rüdel, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (2003), pp. 180–189.

Saeki, K., Nabeshima, A., Kunito, T., Oshima, Y. The stability of butyltin compounds in a dredged heavily-contaminated sediment. *Chemosphere* 68 (2007), pp. 1114–1119.

Sarradina, P.-M., Lapaquellerie, Y., Astruc, A., Latouche, C., Astruc, M. Long term behaviour and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. *The Science of the Total Environment* 170 (1995), pp. 59–70.

Saura, A., Varjo, M. Kalat Suomen luonnossa. Helsinki 2009, Kustannusosakeyhtiö Otava. 158 s.

Shawky, S., Emons, H. Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels aquatic ecosystems. *Chemosphere* 36 (1998) 3, pp. 523–535.

Shim, W. J., Yim, U. H., Kim, N. S., Hong, S. H., Oh, J. R., Jeon, J. K., Okamura, H. 2004. Accumulation of butyl- and phenyltin compounds in starfish and bivalves from the coastal environment of Korea. *Environmental Pollution* 133 (2005), pp. 489–499.

Skjetne Mortensen, A., Arukwe, A. Modulation of xenobiotic biotransformation system and hormonal responses in Atlantic salmon (*Salmo salar*) after exposure to tributyltin (TBT). *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 145 (2007), pp. 431–441.

Song, X., Zapata, A., Eng, G. Organotins and quantitative-structure activity/property relationships. *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006), pp. 1756–1760.

Stichnothe, H., Thöming, J., Calmano, W. Detoxification of tributyltin contaminated sediments by an electrochemical process. *The Science of the Total Environment* 266 (2001), pp. 265–271.

Stichnothe, H., Calmano, W., Arevalo, E., Keller, A., Thöming, J. TBT-contaminated Sediments. Treatment in a Pilot Scale. *Journal of Soils and Sediments* 5 (2005) 1, pp. 21–29.

Strand, J., Jørgensen, A., Tairova, Z. TBT pollution and effects in molluscs at US Virgin Islands, Caribbean Sea. *Environment International* 35 (2009) pp. 707–711.

Stäb, J. A., Traas, T. P., Stroomberg, G., van Kesteren, J., Leonards, P., van Hattum, B., Brinkman, U. A. Th., Cofino, W. P. Determination of Organotin Compounds in the Foodweb of a Shallow Freshwater Lake in The Netherlands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31 (1996) pp. 319–328.

TBT Clean. Screening of technologies. LIFE02 ENV/B/000341. Julkaistu 08.04.2003 [08.04.2010].

Saatavissa:

[http://www.portofantwerp.be/tbtclean/uploaded\\_documents/Final%20Report%20TBT-Screening%20of%20technologies.pdf](http://www.portofantwerp.be/tbtclean/uploaded_documents/Final%20Report%20TBT-Screening%20of%20technologies.pdf).

TBT Clean Project. Summary of Results. Abstract Technical Final Report. Viitattu [09.04.2010].

Saatavissa:

[http://www.portofantwerp.be/tbtclean/uploaded\\_documents/TBT%20Clean%20Project%20Summary%20of%20Results.pdf](http://www.portofantwerp.be/tbtclean/uploaded_documents/TBT%20Clean%20Project%20Summary%20of%20Results.pdf)

Tremolada, P., Sugni, M., Gilioli, G., Barbaglio, A., Bonasoro, F., Carnevali, M. D. C. A dynamic model for predicting chemical concentrations in water and biota during the planning phase of aquatic ecotoxicological tests. *Chemosphere* 75 (2009), pp. 915–923.

Tsang, C. K., Lau, P. S., Tam, N. F. Y., Wong, Y. S. Biodegradation capacity of tributyltin by two *Chlorella* species. *Environmental Pollution* 105 (1999), pp. 289–297.

Tsukazaki, M., Satsu, H., Mori, A., Sugita-Konishi, Y., Shimizu, M. Effects of tributyltin on barrier functions in human intestinal Caco-2 cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 315 (2004), pp. 991–997.

Vahanne, P., Vestola, E. TBT-BAT MANUAL, Organotinapitoisten sedimenttien ruoppaus ja käsittely, Menettelytapaohje. VTT tiedotteita 2371. Espoo, 2007.

Valkama, J. Tampereen seudun yhteistakkailu. Pohjaeläimistö ja sedimentin metallipitoisuudet 2007. Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, julkaisu 587.

Wade, T. L., Sweet, S. T., Quinn, J. G., Cairns, R. W., King, J. W. Tributyltin in environmental samples from the Former Dredge Shipyard, Coddington Cove, Newport RI. *Environmental Pollution* 129 (2004), pp. 315–320.

Watanabe, N., Sakai, S.-i., Takatsuki, H. Release and degradation half lives in tributyltin in sediment. *Chemosphere* 31 (1995) 3, pp. 2809-2816.

Witick, A. Sähköpostikeskustelu 24.03.2010.

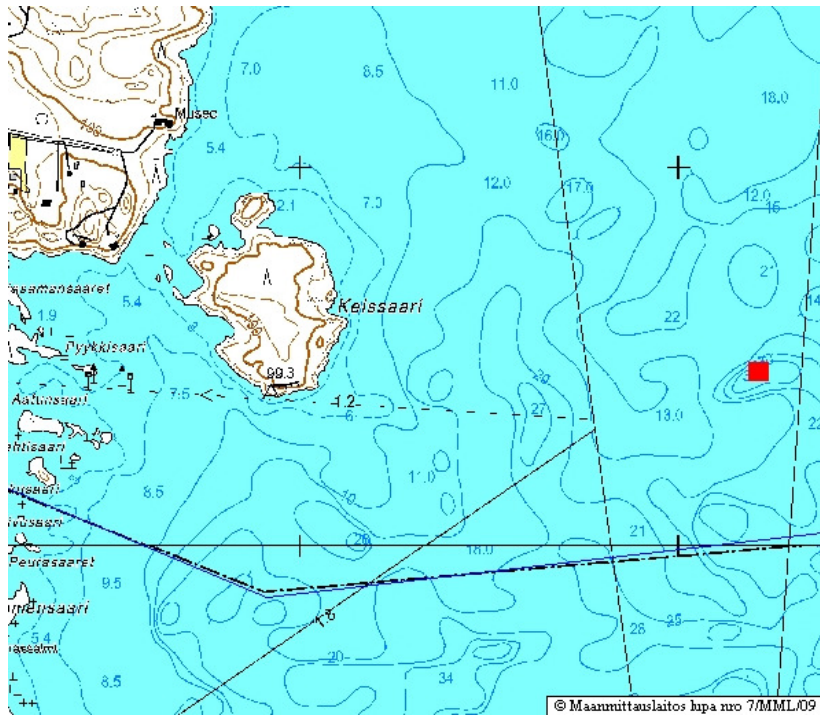
Xiwei, J., Ziping, Z., Guodong, W., Zhihua, Z., Shuhong, W., Bangqin, H., Yilei, W. Expressed sequence tag analysis for identification and characterization of genes related to Tributyltin (TBT) exposure in the abalone *Haliotis diversicolor* supertexta. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part D* 4 (2009) pp. 255–262.

Ympäristöministeriö. Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysopas. Ympäristöopas 117. Helsinki 2004.

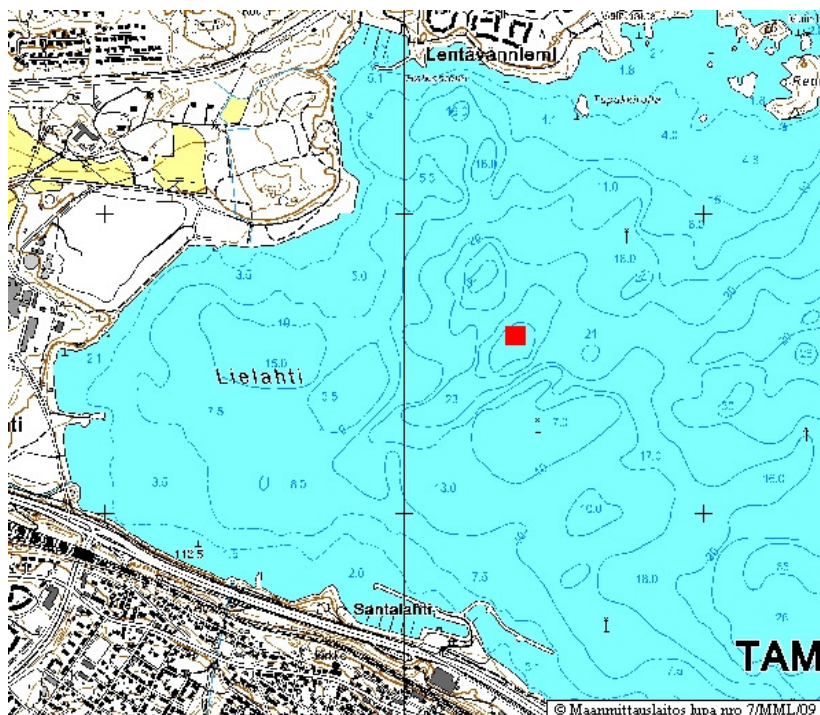
Ympäristöministeriö. Orgaaniset tinayhdisteet Suomen vesialueilla. Ympäristöministeriön raportteja 11/2007.

Zhu, X., Xing, M., Lou, J., Wang, X., Fu, W., Xu, L. Apoptotic related biochemical changes in human amnion cells induced by tributyltin. *Toxicology* 230 (2007), pp. 45–52.

# LIITE 1



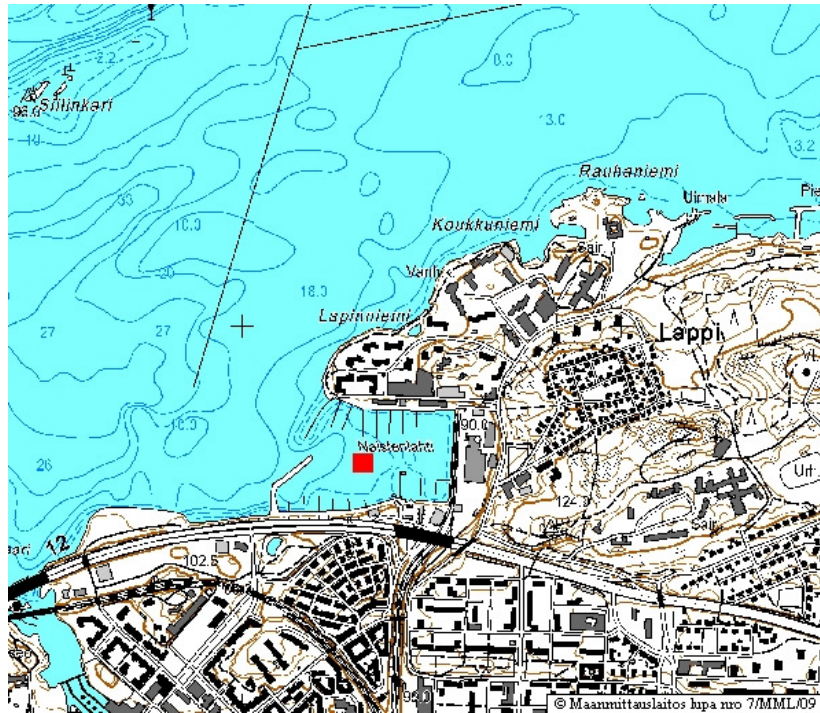
*Näsiselän sedimentinäytteenottopiste*



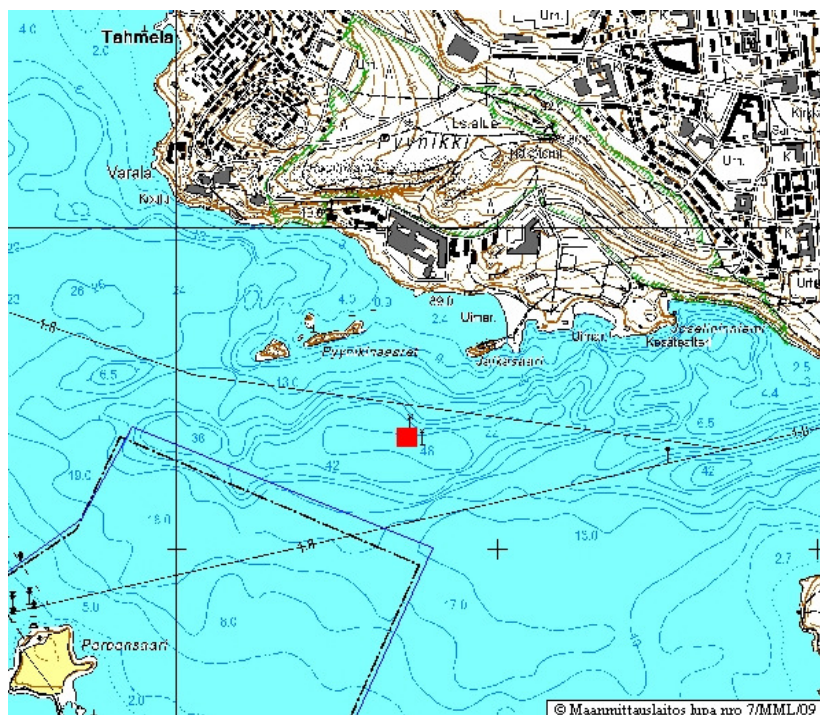
*Lielahten sedimentinäytteenottopiste*



## LIITE 2

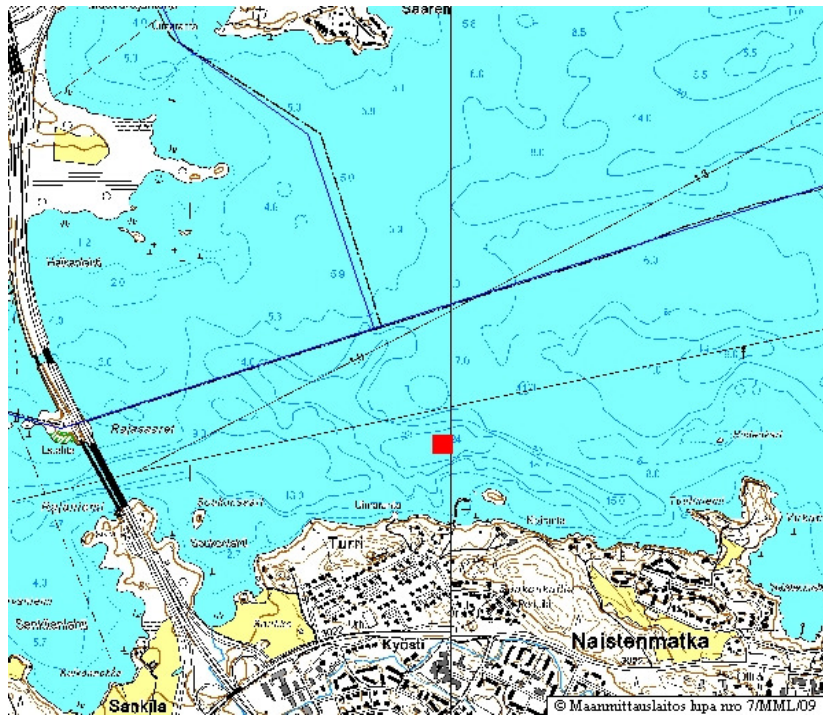


*Naistenlahden sedimenttinäytteenottopiste*

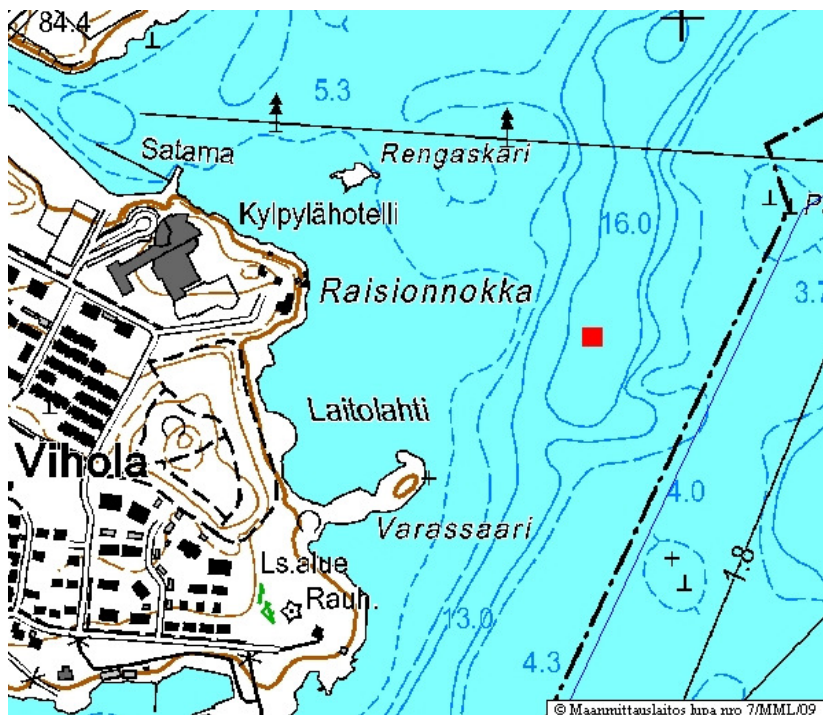


*Pyynikinsaaren sedimenttinäytteenottopiste*

## LIITE 3



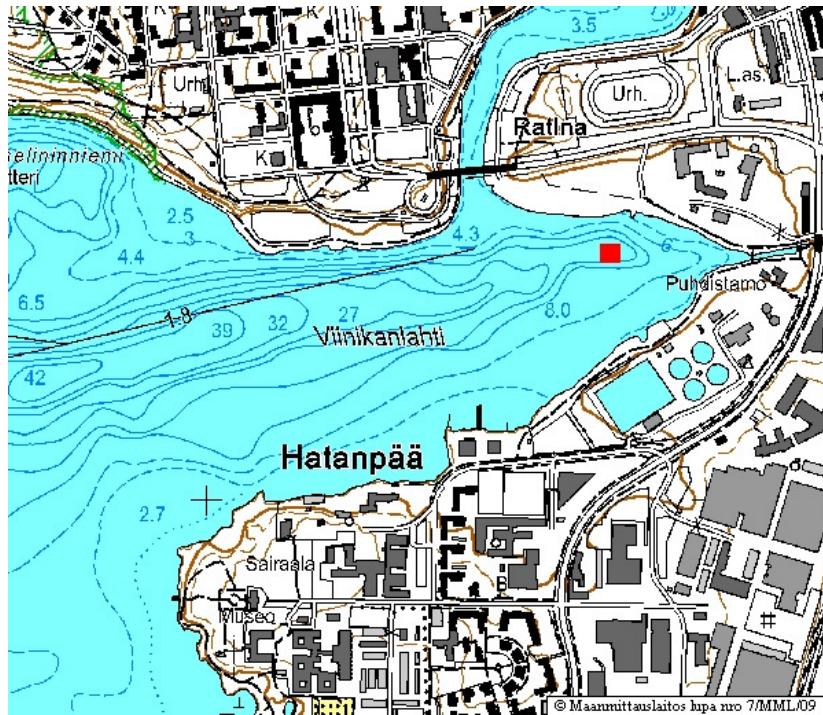
*Naistenmatkan sedimenttinäytteenottopiste*



*Laitolahden sedimenttinäytteenottopiste*



## LIITE 4



*Viinikanlahden sedimenttinäytteenottopiste*

## LIITE 5

### KENTTÄLOMAKE SEDIMENTTINÄYTTEENOTTOON

J. Lehtoranta/

Näytteidenottolaitos Pirkanmaan ympäristökeskus  
 Päivämäärä 20.11.2009 Näytteenottajat KPE, MCA  
 Tutkimuksen nimi Organotina  
 Aseman tunnus ja tunniste (saari tms.): Näsijärvi Keissaar.

Aseman koordinaatit: lat 6830446 lon 3327258  
 Vesisyvyys asemalla 33 m  
 Näytteenotin Linnos Viipaleiva Sedimenttiotin

Näytteen tunnistuskoodi	ja viipaleiden paksuudet (cm)
1. <u>Keissaar. 0-5cm</u>	11. _____
2. <u>-11- 5-10cm</u>	12. _____
3. <u>-16- 10-15cm</u>	13. _____
<u>-11- 15-20cm</u>	14. _____
5. <u>-11- 20-22cm</u>	15. _____
6. _____	16. _____
7. _____	17. _____
8. _____	18. _____
9. _____	19. _____
10. _____	20. _____

#### 1. Näytteen ominaisuudet

Näytteen eri kerrosten värierot ja värimuutosten esiintymissyvyydet  
2cm ev. Häin löysää ruskeaa, 4cm Ruskeaa Kiinteämpää  
1cm harmiaa ra. ita, 9cm mustaa, loput sitkeää  
harmiaa ta

ytteen haju esim. rikkivedyllä (H<sub>2</sub>S) pilaantuneen kananmunan haju  
Ei hajua

Mahdolliset pohjaeläimet näytteessä

Ei havaittu

Silmämääräinen arvio maalajista (siltti ja savijakeesta ei tunne erillisiä hiukkasia sormien välissä ja esim. hiekka rahisee näytteenottimessa)

Lieju m. ta

Muuta huomautettavaa \_\_\_\_\_

# LIITE 6

## KENTTÄLOMAKE SEDIMENTTINÄYTTEENOTTOON

J. Lehtoranta/s

Näytteidenottolaitos Pirkanmaan Ympäristökeskus  
 Päivämäärä 20.11.2009 Näytteenottajat KPE, MCA  
 Tutkimuksen nimi Organo tina  
 Aseman tunnus ja tunniste (saari tms.): Näsijärvi N2  
Lielahdi  
 Aseman koordinaatit: lat 6827574 lon 3325382  
 Vesisyvyys asemalla 31 m  
 Näytteenotin Linnhos viipaloiva sedimenttiotin

Näytteen tunnistuskoodi	ja viipaleiden paksuudet (cm)
1. <u>Lielahdi</u> 0-5cm	11. _____
2. <u>-11-</u> 5-10cm	12. _____
3. <u>-11-</u> 10-15cm	13. _____
<u>-11-</u> 15-20cm	14. _____
5. <u>-11-</u> 20-22cm	15. _____
6. _____	16. _____
7. _____	17. _____
8. _____	18. _____
9. _____	19. _____
10. _____	20. _____

### 1. Näytteen ominaisuudet

Näytteen eri kerrosten värierot ja värimuutosten esiintymissyvyys  
5cm erittäin löysää ruskeaa, 7cm ruskeaa kiinteämpää  
löpöä mustaa haisevaa

ytteen haju esim. rikkivedyllä (H<sub>2</sub>S) pilaantuneen kananmunan haju  
Pikitts

### Mahdolliset pohjaeläimet näytteessä

Ei havaittu

Silmämääräinen arvio maalajista (siltti ja savijakeesta ei tunne erillis  
 hiukkasia sormien välissä ja esim. hiekka rahisee näytteenottimessa  
Liesu maa

Muuta huomautettavaa \_\_\_\_\_

# LIITE 7

## KENTTÄLOMAKE SEDIMENTTINÄYTTEENOTTOON

J. Lehtoranta/t

Näytteidenottolaitos Pirkanmaan Ympäristökeskus  
 Päivämäärä 20.11.2009 Näytteenottajat KPK, MLA  
 Tutkimuksen nimi Organoottina  
 Aseman tunnus ja tunniste (saari tms.): Näsijärvi Naistenlahti  
Naistenlahden Satama-alue  
 Aseman koordinaatit: lat 68 266 74 lon 33 28 312  
 Vesisyvyys asemalla 7,5 m  
 Näytteenotin Limnos viipaloiva sedimenttiotin

Näytteen tunnistuskoodi	ja viipaleiden paksuudet (cm)
1. <u>Naistenlahti 0-5 cm</u>	11. _____
2. <u>-11- 5-10 cm</u>	12. _____
3. <u>-11- 10-14 cm</u>	13. _____
4. _____	14. _____
5. _____	15. _____
6. _____	16. _____
7. _____	17. _____
8. _____	18. _____
9. _____	19. _____
10. _____	20. _____

### 1. Näytteen ominaisuudet

Näytteen eri kerrosten värierot ja värimuutosten esiintymissyvyydet

2 cm er. Hätä löysää fuskkaa, on ruskeaa  
kiinteämpää, loput havuunaa

ytteen haju esim. rikkivedyllä (H<sub>2</sub>S) pilaantuneen kananmunan haju  
Ei hajua

Mahdolliset pohjaeläimet näytteessä

Ei havaittu

Silmämääräinen arvio maalajista (siltti ja savijakeesta ei tunne erillis  
 hiukkasia sormien välissä ja esim. hiekka rahisee näytteenottimessa

lieju kulta

Muuta huomautettavaa Aivan pohjalla pieniä kappaleita

## LIITE 8

### KENTTÄLOMAKE SEDIMENTTINÄYTTEENOTTOON

J. Lehtoranta/SY

Näytteidenottolaitos PIR  
 Päivämäärä 13.11.2009 Näytteenottajat KPE, MLA  
 Tutkimuksen nimi ORANOTINA  
 Aseman tunnus ja tunniste (saari tms.): PYHÄJÄRVI (TAMPERE)  
PYKNIKIN SAARI  
 Aseman koordinaatit: lat 6824345 lon 3325714  
 Vesisyvyys asemalla N 42 m  
 Näytteenotin LIMNOS VIIPALOIVA SEDIMENTTIN

Näytteen tunnistuskoodi	ja viipaleiden paksuudet (cm)
1. <u>PYKNIKIN SAARI</u> <u>0-5 cm</u>	11. _____
2. <u>"</u> <u>5-10 cm</u>	12. _____
3. <u>"</u> <u>10-15 cm</u>	13. _____
4. <u>"</u> <u>15-18 cm</u>	14. _____
5. _____	15. _____
6. _____	16. _____
7. _____	17. _____
8. _____	18. _____
9. _____	19. _____
10. _____	20. _____

#### 1. Näytteen ominaisuudet

Näytteen eri kerrosten värierot ja värimuutosten esiintymissyvyydet

0-5 cm ROSKEATA, 5-9 cm MUSTAA, 9-11 cm HARMAATA  
JA LOPUT MUSTAA

ytteen haju esim. rikkivedyllä ( $H_2S$ ) pilaantuneen kananmunan haju  
PISTÄVÄ ÖLJYMÄINEN HAJU.

Mahdolliset pohjaeläimet näytteessä

EI HAVAITTU

Silmämääräinen arvio maalajista (siltti ja savijakeesta ei tunne erillisiä hiukkasia sormien välissä ja esim. hiekka rahisee näytteenottimessa

LIEJU / MUTA, 9-11 cm HARMAA SAVIKERROS

Muuta huomautettavaa \_\_\_\_\_

## LIITE 9

### KENTTÄLOMAKE SEDIMENTTINÄYTTEENOTTOON

J. Lehtoranta/SY

Näytteenottolaitos Pirkanmaan Ympäristökeskus  
 Päivämäärä 13.11.2009 Näytteenottajat KPF, MCA  
 Tutkimuksen nimi Orgaaninen  
 Aseman tunnus ja tunniste (saari tms.): Pyhäjä K6a Naistenmatka

Aseman koordinaatit: lat 6823107 lon 3319969  
 Vesisyvyys asemalla 23 m  
 Näytteenotin Limnos viipaloiva sedimenttiotin

Näytteen tunnistuskoodi	ja viipaleiden paksuudet (cm)
1. <u>NAISTENMATKA</u> <u>0-5cm</u>	11. _____
2. <u>"</u> <u>5-10 cm</u>	12. _____
3. <u>"</u> <u>10-15 cm</u>	13. _____
4. <u>"</u> <u>15-19 cm</u>	14. _____
5. _____	15. _____
6. _____	16. _____
7. _____	17. _____
8. _____	18. _____
9. _____	19. _____
10. _____	20. _____

#### 1. Näytteen ominaisuudet

Näytteen eri kerrosten värierot ja värimuutosten esiintymissyvyydet

0-2m RUSKEATA LIEJUA, LOPUT HARMAATA JA SEASSA MUSTIA  
RAITOJA

Näytteen haju esim. rikkivedyllä ( $H_2S$ ) pilaantuneen kananmunan haju  
10m ETEENPÄIN LIEVÄ ÖLJYMÄINEN HAJU

Mahdolliset pohjaeläimet näytteessä

EI HAVAITU

Silmämääräinen arvio maalajista (siltti ja savijakeesta ei tunne erillisiä hiukkasia sormien välissä ja esim. hiekka rahisee näytteenottimessa

0-2m ERTÄIN SUOKSEVAA LIEJUA, LOPUT KIINTEÄÄ SAVIMAISTA

Muuta huomautettavaa \_\_\_\_\_

# LIITE 10

## KENTTÄLOMAKE SEDIMENTTINÄYTTEENOTTOON

J. Lehtoranta/SY

Näytteidenottolaitos PIR  
Päivämäärä 13.11.2003 Näytteenottajat KPE, MLA  
Tutkimuksen nimi ORKANOTINA  
Aseman tunnus ja tunniste (saari tms.): Pyhäj Laitolahti  
Aseman koordinaatit: lat 68 22 489 lon 33 15 867  
Vesisyvyys asemalla 17.0 m  
Näytteenotin LIMNOS VIIPAKOLVA SEDIMENTTIOTIN

Näytteen tunnistuskoodi	ja viipaleiden paksuudet (cm)
1. <u>LAITOLAHTI</u> <u>0-5 cm</u>	11. _____
2. <u>"</u> <u>5-10 cm</u>	12. _____
3. <u>"</u> <u>10-15 cm</u>	13. _____
4. <u>"</u> <u>15-20 cm</u>	14. _____
5. _____	15. _____
6. _____	16. _____
7. _____	17. _____
8. _____	18. _____
9. _____	19. _____
10. _____	20. _____

### 1. Näytteen ominaisuudet

Näytteen eri kerrosten värierot ja värimuutosten esiintymissyvyyydet

0-5 RUSKEATA, LOPUT RUSKEAN HARMAATA JA MUSTAMA  
MUSTA RAITA

ytteen haju esim. rikkivedyllä (H<sub>2</sub>S) pilaantuneen kananmunan haju  
EI HAJUA

Mahdolliset pohjaeläimet näytteessä

EI HAVAITU

Silmämääräinen arvio maalajista (siltti ja savijakeesta ei tunne erillisi  
hiukkasia sormien välissä ja esim. hiekka rahisee näytteenottimessa

0-5 cm ERITÄIN JUOKSEVAA LIEJUA, 5-10 cm HIEMAN KIUTEAMPÄÄ  
10-20 cm SAVIMAISTA

Muuta huomautettavaa \_\_\_\_\_

# LIITE 11

## KENTTÄLOMAKE SEDIMENTTINÄYTTEENOTTOON

J. Lehtoranta/SY

Näytteidenottolaitos PIR  
 Päivämäärä 13.11.2009 Näytteenottajat KPE, MKA  
 Tutkimuksen nimi ORKANOTINA  
 Aseman tunnus ja tunniste (saari tms.): PYHÄJÄRVI (TAMPERE)  
VIINIKANLAHTI  
 Aseman koordinaatit: lat 6824485 lon 3327802  
 Vesisyvyys asemalla 16 m  
 Näytteenotin LIMNOS VIIPALOIVA SEDIMENTTIOITIN

Näytteen tunnistuskoodi	ja viipaleiden paksuudet (cm)
1. <u>VIINIKANLAHTI 0-5 cm</u>	11. _____
2. <u>" 5-10 cm</u>	12. _____
3. <u>" 10-15 cm</u>	13. _____
4. <u>" 15-20 cm</u>	14. _____
5. <u>" 20-23 cm</u>	15. _____
6. _____	16. _____
7. _____	17. _____
8. _____	18. _____
9. _____	19. _____
10. _____	20. _____

### 1. Näytteen ominaisuudet

Näytteen eri kerrosten värierot ja värimuutosten esiintymissyvytydet

HARMAATA, 15 cm ETEENPÄIN MUSTIA RAITOJA

ytteen haju esim. rikkivedyllä ( $H_2S$ ) pilaantuneen kananmunan haju  
PAHA, PISTÄVÄ / KITKERÄ OLJYMAINEN

Mahdolliset pohjaeläimet näytteessä

EI HAVAITTU

Silmämääräinen arvio maalajista (siltti ja savijakeesta ei tunne erillisiä hiukkasia sormien välissä ja esim. hiekka rahisee näytteenottimessa  
JÄTETÄ, KUITUMAISTA KAKKAA

Muuta huomautettavaa \_\_\_\_\_